

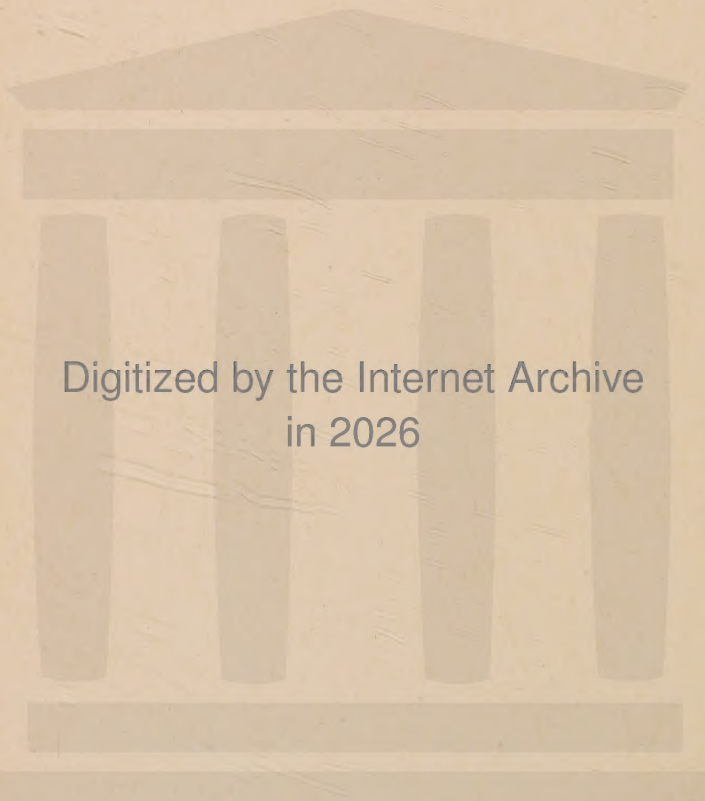
Zum Mechanismus der Photoreaktionen arylierter p-Chinole und deren Folgeprodukten

**INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Herbert Fischer
aus Merl (Mosel)**

Marburg 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zum Mechanismus der Photoreaktionen arylierter p-Chinole und deren Folgeprodukten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der

Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

Herbert Fischer

aus Merl (Mosel)

Marburg 1977



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 22.6.1977

Tag der mündlichen Prüfungen am 6.7.1977

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Perst

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H.G. Aurich

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Reaktionsergebnisse der photochemisch induzierten Umlagerung von arylierten p-Chinolen</u>	5
2.1. Zum Bildungsweg der Benzoyl-cyclopentenone	7
2.2. Abfangversuche zum Nachweis des Oxallyl-Zwitterions <u>20</u>	8
2.3. Ergebnisse	11
3. <u>Photochemisch induzierte Umwandlungen der Acyl-cyclopentenone</u>	13
3.1. Übersicht über bisher bekannte Umlagerungen von 4-Acyl-cyclopentenonen	13
3.2. Reaktionsergebnisse der Belichtung von Diketon <u>3a</u>	14
3.2.1. Strukturermittlung der Belichtungsprodukte	16
3.2.1.1. Farbloses Lacton <u>37</u>	16
3.2.1.2. Gelbe Lactone <u>38a</u> und <u>38b</u>	18
3.2.1.3. Methoxylacton <u>40</u>	19
3.2.1.4. Dimeres Lacton <u>39</u>	21
3.2.2. Zum Mechanismus der Benzoyl-cyclopentenon-Belichtung	23
3.3. Zwischenstufen-Nachweise	26
3.3.1. Nachweis des Zwitterions	26
3.3.1.1. Abfangreaktionen mit Dipolarophilen	27
3.3.1.2. Konstitution und Bildungsweise der Bis lactone	34
3.3.2. Nachweis der Keten-Zwischenstufe <u>44</u>	37
3.3.3. Versuche zum Nachweis des Hausanons <u>36</u>	41
3.3.4. Elektronische Einflüsse auf die Zwi-	45

schenstufen-Stabilität durch unterschiedliche Arylsubstitution der Diketone	45
3.3.4.1. Belichtungsergebnisse: Lactone und Bislactone	46
3.3.4.2. Abfangversuche für Zwischenstufen	49
4. <u>Photochemisch induzierte Umwandlungen von Aroyl-cyclopentenonen, die nicht zu Fünfring-Lactonen führen</u>	51
4.1. Bildung von Pyronen	51
4.1.1. Reaktionsergebnisse	51
4.1.2. Zum Bildungsmechanismus der Pyrone	54
4.2. Ausweichreaktion des Tetraphenyldiketons <u>18</u> zu Phenanthren-derivaten	55
5. <u>Anhang</u>	57
5.1. Spaltung des 6-endo-Methoxybicyclohexenons <u>4b</u>	57
5.1.1. Reaktionsergebnisse	57
5.1.2. Deuterierung des Diketons	61
5.1.3. Zum Mechanismus der sauren Spaltung	63
5.2. Enolisierung von Diketonen als Nebenreaktion der photochemisch induzierten Umwandlung	64
6. <u>Zusammenfassung</u>	66
Experimenteller Teil	
1. <u>Vorbemerkung</u>	69
2. <u>Belichtung der p-Chinole <u>1</u>, <u>10</u>, <u>11</u> und <u>12</u> und Isolierung der Produkte</u>	72
2.1. p-Chinol <u>1</u>	72
2.2. p-Methoxyphenyl-chinol <u>10</u>	73

2.3. Tetraphenylchinol <u>12</u>	73
3. <u>Photoprodukte der Acylcyclopentenone</u>	74
3.1. Darstellung der photochemischen Folge- produkte des Diketons <u>3a</u>	74
3.2. Strukturermittlung der Belichtungs- produkte	75
3.2.1. Lacton <u>37</u>	75
3.2.2. Lacton <u>38</u>	76
3.2.3. Methoxylacton <u>40</u>	77
3.2.4. Dimeres Lacton <u>39</u>	78
3.3. Nachweis reaktiver Zwischenstufen	79
3.3.1. Abfangreaktionen für Zwitterion <u>45</u>	79
3.3.1.1. Zwitterionabfang nach Belichtung	79
3.3.1.2. Darstellung des Tetracyanethylen- Abfangprodukts <u>47</u>	79
3.3.1.3. Darstellung der Vinylethylether- Abfangprodukte	80
3.3.1.4. Nitrosobenzol-Abfangprodukt <u>49</u>	82
3.3.1.5. Kreuzungsprodukt zweier Zwitterionen aus den Diketonen <u>3a</u> und <u>16</u>	83
3.3.2. Nachweis des Ketens <u>44</u>	84
3.3.2.1. Darstellung des t-Butylamids <u>46</u>	84
3.3.2.2. Versuche zum Direktnachweis von <u>44</u> und <u>36</u> durch Tieftemperatur- IR-Spektroskopie	84
3.3.2.3. Versuche zum Ketenabfang nach Belichtung	85
3.3.3. Versuche zum Hausanon-Nachweis	85
3.3.3.1. Belichtung des deuterierten Diketon <u>52</u> in Methanol	85

3.3.4. Elektronische Einflüsse auf die Zwischenstufen-Stabilität durch unterschiedlich arylsubst. Diketone	86
3.3.4.1. Belichtung des p-Methoxydiketons <u>16</u>	86
3.3.4.2. Belichtung des p-Cyanphenyl-p-chinols <u>11</u>	88
3.3.4.3. Darstellung des bromierten Dimeren <u>60</u>	89
3.3.4.4. Photoprodukte des Methoxydiketons <u>16</u> und des Cyandiketons <u>17</u> mit Methanol und Vinylethylether	89
4. <u>Pyrone und Phenanthrene aus Diketonen</u>	92
4.1. Darstellung der Pyrone <u>74</u> - <u>76</u>	92
4.2. Phenanthrene <u>83a</u> und <u>83b</u> aus Tetraphenyldiketon <u>18</u>	94
5. <u>Anhang</u>	95
5.1. Saure Spaltung des 6-endo-Methoxybicyclohexenons <u>4b</u>	95
5.1.1. d ₁ -Diketon <u>52</u> aus Methoxy-bicyclohexenon <u>4b</u>	97
5.2. Enolisierung der Diketone	98
5.2.1. Darstellung des Enols <u>24</u> aus Diketon <u>3a</u> bzw. Chinol <u>1</u>	98
5.2.2. Darstellung des Diketons <u>17</u> aus p-Cyanphenyl-chinol <u>11</u>	100
<u>Literaturverzeichnis</u>	101

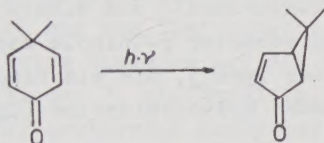
Allgemeine Hinweise

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen fortlaufend mit einfach unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet; unterschiedliche Stereoisomere durch den Zusatz a, b etc. . Die hochgestellten Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

Benutzte Abkürzungen: $\dagger$ = t-Butyl, ϕ = Phenyl, Et = Ethyl, Me = Methyl und Ar = Aryl.

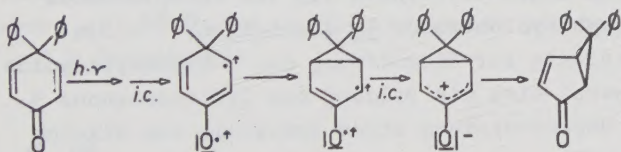
1. Einleitung und Problemstellung

Cyclohexa-2.5-dienone reagieren photochemisch induziert zu Bicyclo [3.1.0] hexenonen.

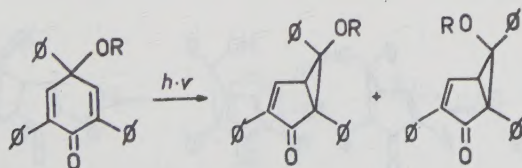


H.E. Zimmerman¹⁾ arbeitete für diese Umlagerung am Beispiel des 4.4-Diphenyl-cyclohexa-2.5-dienons einen detaillierten Mechanismus (Zimmerman-Typ-A-Mechanismus) aus.

Danach bildet sich über ein Triplett-angeregtes Dienon letztlich ein bicyclisches Grundzustands-Zwitterion, das sich dann zum Bicyclo [3.1.0] hexenon umlagert¹⁾. Dabei ist die hier postulierte Umlagerung der Oxyallyl-Zwischenstufe auch auf unabhängigem Wege gesichert worden²⁾.

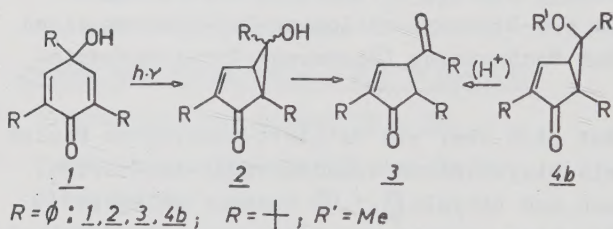


Die Bicyclisierungsreaktion der Cyclohexa-2.5-dienone wurde von T.Matsuura et al.³⁻⁵⁾ und H.Perst et al.⁶⁻¹²⁾ auf tert.-butyl- bzw. arylsubstituierte p-Chinoether und -ester übertragen. In der Aryl-Reihe wurden dabei die entsprechenden exo-endo-isomeren Bicyclo [3.1.0] -hexenone nebeneinander erhalten, z.B.:



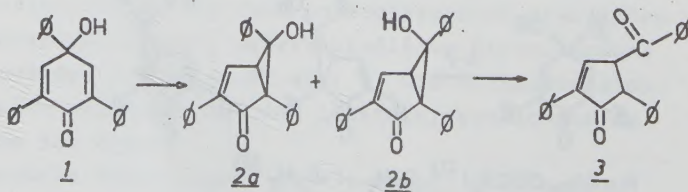
$R = CH_3, CO(CH_3)^{11)}, C_2H_5, i-C_3H_7^{12)}$

Auch für die photochemische Umsetzung von p-Chinolen wird ein analoger Bicyclisierungs-Mechanismus angenommen⁴⁾. Allerdings ist der Nachweis von 6-Hydroxybicyclen 2 bisher nicht gelungen. E.R.Altwicker¹³⁾, G.F.Burkinshaw¹⁴⁾, T.Matsuura⁴⁾ und H.Perst^{6,8)} erhielten bei Belichtung entsprechender p-Chinole des Typs 1 Acylcyclopentenone des Typs 3, die als Ringöffnungsprodukte der erwarteten Hydroxybicyclen (Typ 2) angesehen werden können.



In der Triphenyl-Reihe ist dasselbe Cyclopentenon-Derivat 3 auch durch Säure-Einwirkung auf das entsprechende endo-Methoxybicyclohexenon 4b zugänglich^{8,9)}. Die formale Analogie zur Ringöffnung des 6-Hydroxybicyclus¹⁵⁾ 2 ist eng, wobei sich die Bildung des Cyclopentenons 3 aus 2 als Umprotonierung eines Homoenols zum Diketon auffassen läßt.

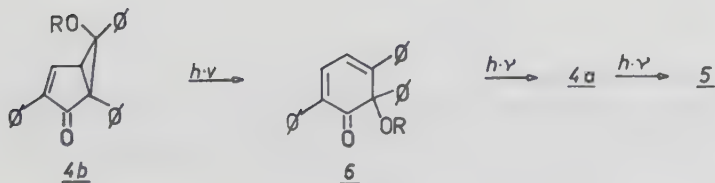
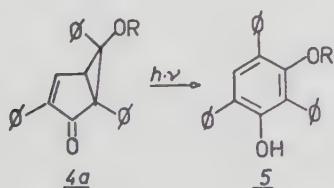
Der hier diskutierte einleuchtende Bildungsweg für 3 aus 2 sollte am Beispiel der lichtinduzierten Umwandlung des 2.4.6-Triphenyl-p-chinols 1 einer genaueren Überprüfung unterzogen werden, wobei der direkte Nachweis der 6-Hydroxybicyclohexenone 2a bzw. 2b von besonderem Interesse war.



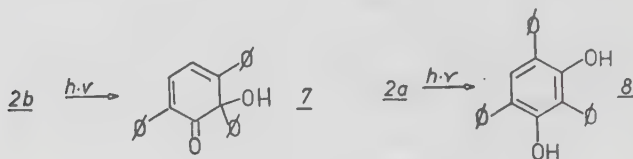
Es war anzunehmen, daß derartige Substanzen allein bei tiefer Temperatur in aprotischen Lösungsmitteln spektroskopisch beobachtbar sein sollten.

Nach eingehenden Untersuchungen in meiner Diplomarbeit¹⁵⁾ ergaben sich jedoch aus den Tieftemperatur-IR- und ^1H -NMR-Spektren keine Hinweise auf die Entstehung von 6-Hydroxybicyclohexenon 2, gleichgültig, ob die Belichtungen in glasartig erstarrtem Methyltetrahydrofuran bzw. Toluol bei -196°C oder in denselben Medien in Lösung bei -78°C vorgenommen wurden. Wohl aber ließ sich in jedem Fall die Bildung des Benzoylcyclopentenons 3 zeigen¹⁵⁾.

Als indirekter Beweis für die Bildung der 6-Hydroxybicyclen 2a und 2b könnte auch der Nachweis von deren Photofolgeprodukten dienen. Nach den Untersuchungen von H. Perst und Mitarbeitern¹⁷⁾ liefern arylierte 6-exo-Alkoxy-bicyclo[3.1.0]hexenone 4a glatt unter Substituenten-(=Aryl-)Wanderung Resorcin-Derivate 5, entsprechenden 6-endo-Alkoxy-bicyclen 4b hingegen unter Gerüstumlagerung o-Chinoether 6, die ihrerseits photochemisch in 4a und 5 übergehen¹⁷⁾.



Die nach diesem Schema aus den 6-Hydroxybicyclen 2a und 2b erwarteten Verbindungen o-Chinol 7 bzw. Resorcin 8 konnten jedoch in den sehr komplexen Belichtungsgemischen aus p-Chinol 1 in keinem Fall nachgewiesen werden.



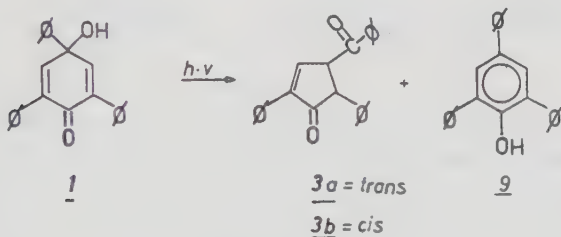
Das Fehlen des o-Chinols 7 überrascht dabei kaum, da derartige Verbindungen schon bei der Aufarbeitung zahlreiche Folgeprodukte liefern können¹⁶⁾; eher erstaunlich ist, daß auch kein Resorcin-Derivat 8 gebildet wird, selbst dann nicht, wenn die Belichtung in absolutem Benzol ausgeführt wird⁺). Diese Befunde stellen den eingangs diskutierten Bicyclisierungs-Mechanismus für das p-Chinol 1 stark in Frage.

Das komplexe Belichtungsgemisch aus 1 soll daher eingehend aufgeklärt werden, zunächst im Hinblick auf die Frage, ob es Folgeprodukte von Hydroxybicyclen enthält.

+) Unter diesen Bedingungen gelingt z.B. der Nachweis ketonisierter Phenole¹⁷⁾ aus 4a und die Erzeugung von deren photochemischen Folgeprodukten.

2. Reaktionsergebnisse der photochemisch induzierten Umlagerung von arylierten p-Chinolen

Bei der Belichtung des p-Chinols 1 in Benzol und Toluol lassen sich nur zwei Produkte isolieren, die photochemische Folgeprodukte des p-Chinols sind. Es handelt sich hierbei um das schon von H.Perst^{6,9)} erhaltene trans-Diketon 3a sowie um das 2.4.6-Triphenylphenol 9. Bei Belichtung in Tetrahydrofuran und Aceton kann man auch das cis-Diketon 3b⁹⁾ beobachten; jedoch wandelt sich dieses Produkt bereits bei der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung in das thermodynamisch stabilere trans-Isomere 3b um⁹⁾.



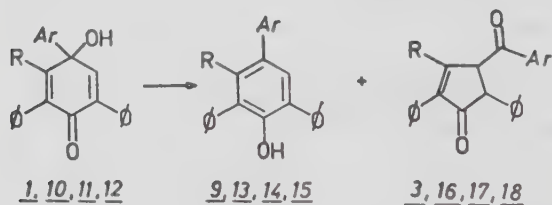
Der Bildungsmechanismus des Triphenylphenols 9 ist nicht bekannt, jedoch wurden analoge Reaktionen von anderen Autoren beobachtet¹⁸⁾.

In allen Belichtungsansätzen wurden allerdings weitere Verbindungen isoliert, die sich jedoch als Photofolgeprodukte des Diketons 3 erwiesen, wie in Abschnitt 3 näher ausgeführt wird.

Zusätzlich wurden auch die entsprechenden 4p-Methoxy- und 4p-Cyan-phenylchinole 10¹⁹⁾ und 11 nach den von K.Dimroth et al. erarbeiteten Methoden²⁰⁾ synthetisiert und belichtet. Auch hierbei lassen sich, abgesehen von dem als Nebenprodukt entstehenden jeweiligen Triarylphenol, ausschließlich die Diketone 16 und 17 isolieren

sowie von diesen abgeleitete Photofolgeprodukte (vgl. Abschnitt 3)⁺⁾ . Auch Belichtung bei tiefer Temperatur (-78°C) liefert keine anderen Verbindungen.

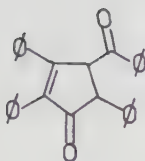
Die eingangs geforderten o-Chinole des Typs 7 oder als deren Folgeprodukte anzusprechende Resorcin-Derivate 8 wurden nicht beobachtet.



Ar	R	
ϕ	H	<u>1, 9, 3</u>
p-MeO-C ₆ H ₄	H	<u>10, 13, 16</u>
p-CN-C ₆ H ₄	H	<u>11, 14, 17</u>
ϕ	ϕ	<u>12, 15, 18</u>

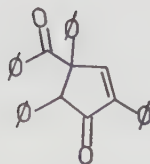
Bei Belichtung von Tetraphenyl-p-chinol 12, das aus dem entsprechenden Tetraphenylphenol 15²¹⁾ nach der Chinol-synthese von K.Dimroth²⁰⁾ zugänglich ist, wird ebenfalls ein Benzylcyclopentenon 18 neben dem Phenol 15 isoliert. Dabei fällt auf, daß von den denkbaren Diketonen 18a, 18b und 19 allein 18a nachweisbar ist, wofür vermutlich sterische Gründe verantwortlich sind.

⁺⁾ Das p-Cyano-diketon 17 ist so photolabil, daß nur Photofolgeprodukte von 17 isoliert werden können. Zur Darstellung von 17 vgl. Anhang 5.2.



18a trans

18b cis



19

2.1. Zum Bildungsweg der Benzoyl-cyclopentenone

Da es in keinem Fall gelingt, Hydroxybicyclohexenone 2 oder deren unmittelbare Photofolgeprodukte nachzuweisen, liegt die Vermutung nahe, daß derartige Bicyclen überhaupt nicht durchlaufen werden.

Setzt man den Zimmerman-Typ-A-Mechanismus¹⁾ für die photochemisch induzierte Umwandlung von p-Chinolen voraus, so muß als zentrale Zwischenstufe ein Zwitterion 20 (Oxyallyl)⁺ auftreten.

Von einem derartigen Zwitterion aus sind grundsätzlich

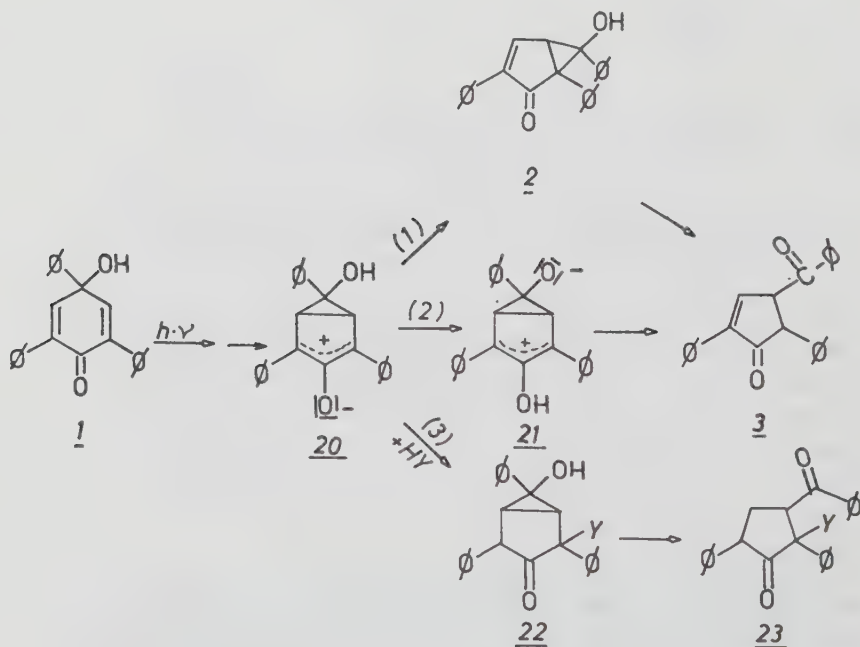
+) Bei Tieftemperatur-Belichtung (-196°C) von 1, 10, 11 und 12 tritt in einem Toluol- oder MTHF-Glas eine intensive blaue Färbung auf, die beim Erwärmen verschwindet. Eine photochemisch aus Lumi-Santonin unter gleichartigen Bedingungen erhaltene Blaufärbung haben M.H.Fischer et al.²²⁾ einer Oxyallyl-Zwischenstufe zugeordnet.

Daß derartige Schlüsse nur mit großer Vorsicht zu ziehen sind, zeigt eine neuere Arbeit von D.I.Schuster et al.²³⁾. Für eine mit Hilfe der Matrix-Technik beobachtbare Blaufärbung bei Belichtung eines Dienons ist ein Ketyl verantwortlich.



drei unterschiedliche Stabilisierungswege denkbar:

- Umlagerung zum Hydroxybicyclohexanon 2 (Zimmerman-Mechanismus) (Weg 1),
- direkte Umprotonierung des Zwitterions (Weg 2),
- bei Anwesenheit von Nucleophilen, Addition zu 22 (Weg 3).

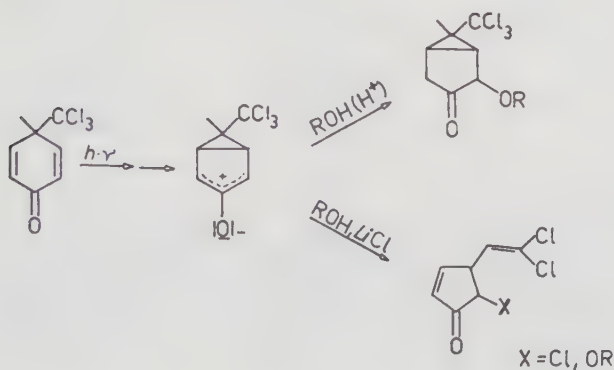


Da Hydroxy-cyclopropan-Derivate 2 und 22 kaum isolierbar sein sollten, ist zu erwarten, daß nach Weg 1 (wie nach Weg 2) das Benzoylcyclopentenon 3, nach Weg 3 das entsprechende Benzoylcyclopentanon 23 erhalten werden sollte.

2.2. Abfangversuche zum Nachweis des Oxyallyl-Zwitterions 20

Besonders wünschenswert war es, Abfangprodukte (nach Weg 3) zu isolieren, wodurch das intermediäre Auftreten

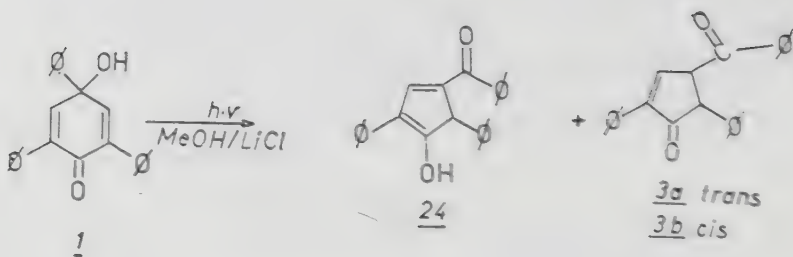
eines Zwitterions 20 zu sichern wäre. Derartige Abfangreaktionen sind bisher in einigen Fällen in der Cyclohexadienon-Photochemie bekannt geworden, z.B.²⁴⁾:



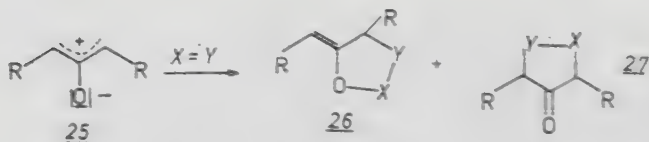
Allerdings konnten Additionsprodukte dieser Art bei der Belichtung des Chinols 1 in Gegenwart von Methanol, Natriummethylat, Methanol/Lithiumchlorid, Natriumcyanid oder Dimethylamin in keinem Fall erhalten werden. Bei Anwesenheit der starken Nucleophile Methylat oder Dimethylamin entstanden komplizierte Produktgemische, von denen sich jedoch unabhängig zeigen ließ, daß es sich um Zersetzungsprodukte des Diketons 3 handelt. Auch bei tiefer Temperatur (-78°C) waren die Abfangversuche erfolglos. Auffällig war allein die Erhöhung der Ausbeute (bis ca. 30 %) an Triphenylphenol 2 bei Anwesenheit der starken Nucleophile.

In Gegenwart von Methanol bildete sich (auch bei tiefer Temperatur) nur das Diketon 3. Belichtung des Chinols 1 mit Lithiumchlorid in Methanol liefert neben den cis-trans-isomeren Diketonen 3a und 3b das Enol 24⁺).

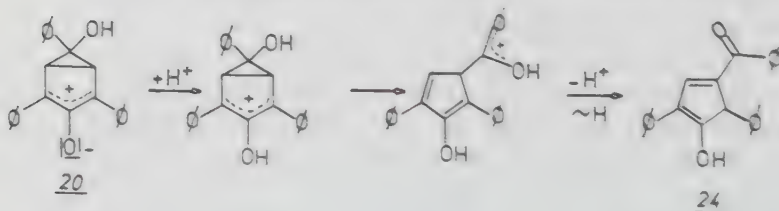
+) Die Bildung von 24 ist grundsätzlich durch Proto-



Weitere Abfangreaktionen eines Zwitterions 20 könnten über Cycloadditionen mit geeigneten Dipolarophilen erfolgen; derartige Umsetzungen liefern bei in situ aus geeigneten Vorstufen erzeugten Oxyallyl-Systemen 25 Produkte des Typs 26 und 27 ²⁵⁾.

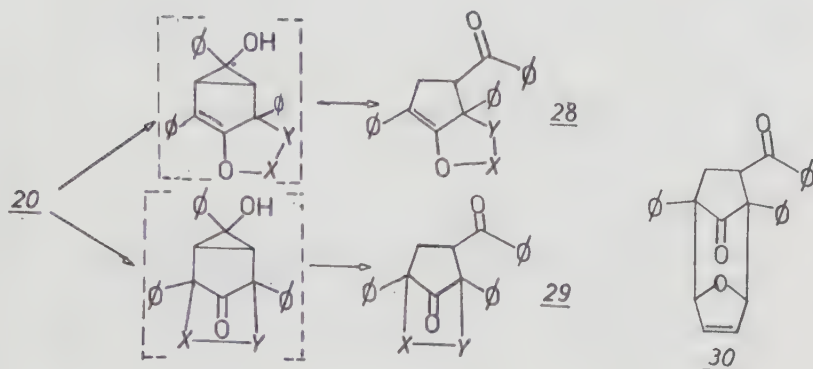


nierung von 20, Ringöffnung und H-Verschiebung denkbar.



Eine Entscheidung darüber, ob das Enol 24 unmittelbar aus 20 oder durch Enolisierung der Diketone 3a oder 3b entsteht, ist nicht zu treffen, da sich unter den angegebenen Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen 3a, 3b und 24 einstellt (vgl. Anhang 5.2.).

Ausgehend von einem Zwitterion 20 sollten dann Additionsprodukte der Strukturen 28 und 29 resultieren.



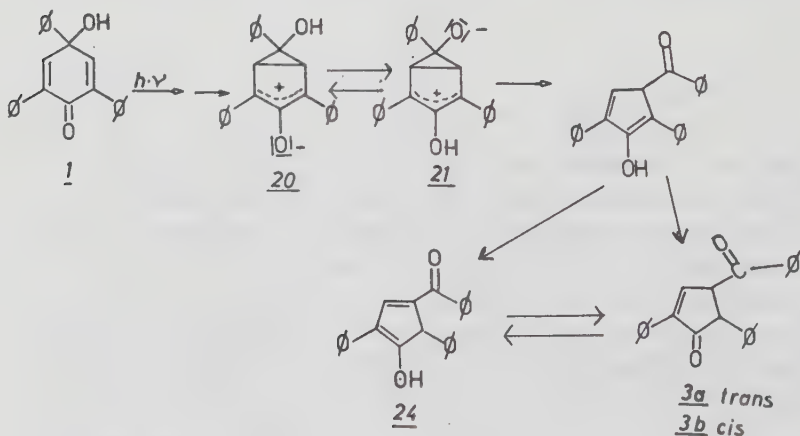
Zahlreiche Abfangversuche (auch bei -78°C) mit Phenylacetylen, Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril oder auch Vinylethylether verliefen jedoch bei dem hier bearbeiteten System erfolglos. Auch die Umsetzung mit einer Dienkomponente (Furan) lieferte kein Addukt (z.B. 30), obwohl Cycloadditionen dieser Art bei Oxyallylen recht häufig beobachtet werden^{25,26}); selbst aus der Cyclohexadienon-Photochemie ist ein Beispiel bekannt²⁷).

2.3. Ergebnisse

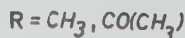
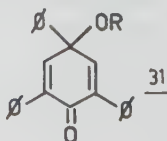
Auf Grund dieser Versuche ist keine Aussage über die Existenz von Zwischenstufen möglich, die möglicherweise der Bildung der Diketone 3a und 3b vorgelagert sind. Auch die Photochemie und Abfangversuche der in p'-Arylstellung substituierten p-Chinole 10 und 11 liefern keine weitergehende Information.

Obwohl nicht durch Abfangreaktionen zu sichern⁺), ergibt sich ein plausibler Mechanismus bei Annahme eines Zwitterions 20, dessen Bildung in Analogie zur Photochemie anderer gekreuzt konjugierter Cyclohexadienone formuliert wird¹⁾. Selbst unter aprotischen Bedingungen ist weder ein 6-Hydroxybicyclohexenon 2 nachweisbar, noch eines der für 6-Alkoxy- und 6-Acetoxybicyclen desselben Substitutionstyps typischen Photofolgeprodukte zu isolieren.

Daher steht zu vermuten, daß der Hydroxybicyclus 2 bei der Photoreaktion der p-Chinole nicht durchlaufen wird, zumal sich die Bildung der Produkte 24, 3a und 3b zwanglos ohne einen derartigen Hydroxybicyclus erklären läßt.



+) Übrigens ist das Ausbleiben von Abfangreaktionen bei der Belichtung der Chinole 1, 10 und 11 mit Nucleophilen, Dipolarophilen und Dienen nicht auf Grund einer rascher erfolgenden Konkurrenzreaktion (Umprotonierung) von 20 zu erklären. Dieselben Abfangversuche führten auch bei Alkoxy- und Acetoxycyclohexadienonen 31 nicht zu Addukten.



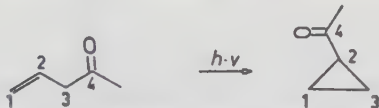
Diketon 3a und 3b und das entsprechende Enol 24 sind neben Triphenylphenol 2 die einzigen isolierbaren Reaktionsprodukte aus Belichtungsansätzen des p-Chinols 1. Stets wurden weitere Substanzen erhalten, deren Herkunft als Photofolgeprodukte der Diketone 3a und 3b durch unabhängige Versuche geklärt werden konnte¹⁵⁾.

Ziel der folgenden Abschnitte dieser Arbeit ist es, Strukturen und Bildungswege dieser Produkte zu ermitteln.

3. Photochemisch induzierte Umwandlungen der Acylcyclopentenone

3.1. Übersicht über bisher bekannte Umlagerungen von 4-Acyl-cyclopentenonen

β - γ -ungesättigte Ketone reagieren photochemisch unter formaler 1.2-Acylwanderung und Bildung eines Dreirings.

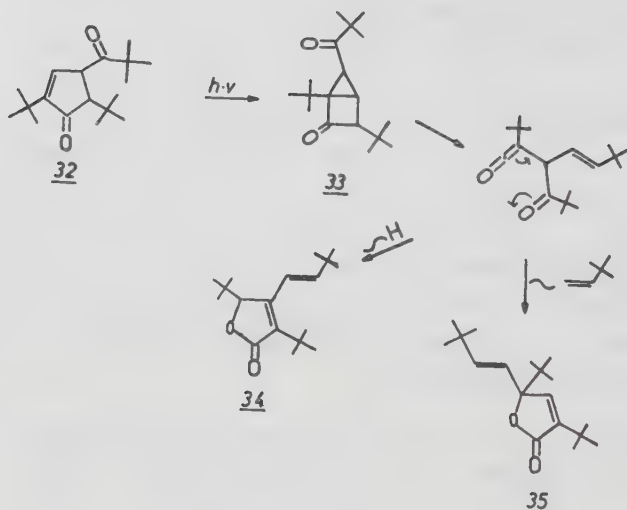


Diese von J.S.Swenton²⁸⁾ als Analogon zur Di- π -methan-Umlagerung erkannte Reaktion wurde von W.G. Dauben²⁹⁾ Oxa-di- π -methan-Umlagerung genannt und stellt ein recht allgemeines photochemisches Prinzip dar, von dem eine Vielzahl von Beispielen bekannt ist³⁰⁾.

Zu diesem Reaktionstyp gehört auch die von T.Matsuura³⁻⁵⁾ bei Belichtung des Tri-t-butyldiketons 32 beobachtete Bildung von Diketonen der Bicyclo[2.1.0]pentan-Reihe; außer 33 sind aus Belichtungsansätzen von 32 zwei Lactone 34 und 35 isolierbar, die sich als Folgeprodukte des Bicyclus' 33 erwiesen.

Als Zwischenstufe der Umwandlung des bicyclischen Diketons zu den Lactonen wurde ein Keten postuliert⁴⁾.

Ein früheres Beispiel dieser Art hat G.F. Burkinshaw¹⁴⁾ beschrieben.

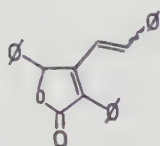


Das hier untersuchte Benzoyl-cyclopentenon **3a** stellt das Triphenyl-Analoge des von Matsuura eingesetzten Diketons dar. Es war daher zu vermuten, daß die aus der Belichtung des p-Chinols **1** bzw. dem Diketon **3a** erhaltenen Verbindungen **X** Phenylanalogue des Bicyclo-[2.1.0]pentanon **33** oder der Lactone **34** bzw. **35** darstellen.

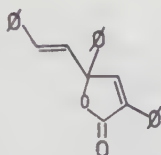
3.2. Reaktionsergebnisse der Belichtung von Diketon 3a

Auf Grund der Untersuchung der photochemisch aus dem Diketon **3a** im Reaktionsmedium Benzol resultierenden Produkte **X** zeigt sich, daß im Substanzgemisch kein Bicyclo [2.1.0] pentanon (Hausanon) **36** vorliegt. Bei den isolierten Verbindungen handelt es sich um das farblose Lacton **37**, das gelbe Lacton **38** (und zwar das cis-Styryl-Isomere **38a**), sowie um ein Bislacton **39**, das

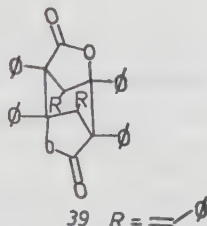
ein Dimerisierungsprodukt darstellt. Die Belichtung von 3a bei Anwesenheit von Methanol liefert hingegen ein Methoxylacton 40.



38

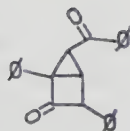


37

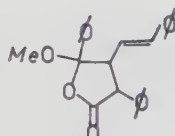


39

$R = \text{CH=CH-Ph}$

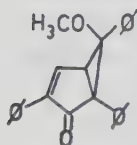


36

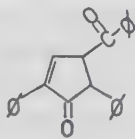


40

Das als Ausgangsprodukt erforderliche trans-Diketon 3a wird dabei in präparativem Maßstab zweckmäßig nicht photochemisch aus dem p-Chinol 1 erzeugt, sondern durch saure Hydrolyse des 6-endo-Methoxy-bicyclo-[3.1.0]hexenons 4b dargestellt^{8,9) +)}.



4b



3a = trans

3b = cis

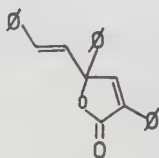
+) Zur Untersuchung dieser Reaktion vgl. Kapitel 5.1.

Belichtung des cis-Diketons 3b führt zur gleichen Produktverteilung; wegen der leichteren Zugänglichkeit von 3a wurde jedoch meist dieses verwendet.

3.2.1. Strukturermittlung der Belichtungsprodukte

3.2.1.1. Farbloses Lacton 37

Bei der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung der Belichtungsprodukte von p-Chinol 1 oder Diketon 3a erhält man als gut kristallisierende Verbindung das farblose Lacton 37.

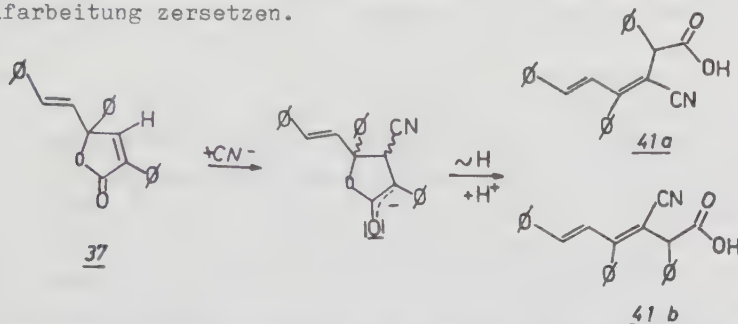


37

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt neben dem Phenylprotonen-Multipllett ein AB-System bei 6.6 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 16 Hz. Aus Lage und Kopplungskonstante ist die Zuordnung zu einer trans-Styrylgruppe möglich. Das Vinylproton der endocyclischen Doppelbindung ist unter dem Signal der Phenylprotonen verdeckt. Im Massenspektrum tritt das Moleküllion (m/e 338) als Basispeak auf. Als aussagekräftige Bande enthält das IR-Spektrum eine Carbonylschwingung bei 1738/cm, die einem ungesättigten Fünfringlacton (mit konjugierter CO-Gruppe) zugeordnet werden kann³¹⁾. Die spektroskopische Zuordnung der Verbindung ist eindeutig und stimmt mit der analogen Tri-t-butyl-Verbindung von T.Matsuura³⁾ gut überein.

Zum chemischen Beweis der Struktur wurde versucht, die Substanz mit methanolischer Kalilauge zum Kaliumsalz der 4-Hydroxycarbonsäure umzusetzen^{32,33)}. Dies

erwies sich jedoch als problematisch, da die Reaktion auch bei strengem Sauerstoffausschluß nicht einheitlich verläuft und sich die entstehenden Produkte bei der Aufarbeitung zersetzen.



Der Konstitutionsbeweis gelingt hingegen durch Umsetzung der Verbindung mit Kaliumcyanid in methanolischer Lösung und anschließender Aufarbeitung in saurem Medium^{32,33}). Nach dünnstschichtchromatographischer Abtrennung der Nebenprodukte erhält man ein 3:2-Gemisch der diastereomeren Cyanoheptadiensäuren 41a und 41b⁺). Eine Auftrennung in die reinen Diastereomeren gelang nicht, jedoch stimmen Massenspektrum und CHN-Analyse der Isomerenmischung mit den zu erwartenden Ergebnissen überein.

Das IR-Spektrum zeigt die typische, sehr breite OH-Valenzschwingung der Carbonsäure, die CN-Bande bei 2220/cm (Vinyl-CN) und zwei Carbonylbanden bei 1710/cm und 1740/cm. Im ^1H -NMR-Spektrum der Isomerenmischung ist das Signal für das saure Proton der Carbonsäuren bei 10.1 ppm zu erkennen, das bei Zusatz von D_2O verschwindet. Je eine Hälfte von zwei AB-Systemen der trans-Styrylgruppe tritt zwischen 6 und 6.5 ppm auf. Die je-

+) Eine eindeutige Strukturzuordnung für die Isomeren gelingt nicht; vermutlich kommt der Verbindung mit dem ^1H -NMR-Benzyl-Signal bei 4.4 ppm (Überschußkomponente) die (E)-3-Konfiguration 41a zu (stärkere Abschirmung des Benzyl-Protons durch 4-Phenyl-Gruppe).

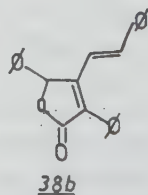
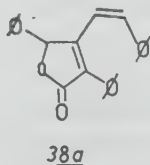
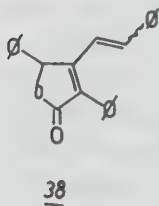
weilige andere Hälfte der beiden AB-Systeme ist durch das Phenyl-Protonensignal verdeckt. Die beiden Singulettts bei 4.4 und 5.2 ppm müssen den Benzylprotonen am C-Atom 2 zugeordnet werden.

3.2.1.2. Gelbe Lactone 38a und 38b

Ein neben dem farblosen Lacton 37 bei der photochemisch induzierten Umwandlung des Diketons 3a (oder des p-Chinols 1) anfallendes gelbes Produkt erweist sich als ein zu 37 isomeres Lacton. Da sich das Produkt bei der dünn-schichtchromatographischen Aufarbeitung langsam oxidativ zersetzt und sich im Rf-Wert vom Diketon 3a kaum unterscheidet, gelingt seine Reindarstellung und Kristallisation nicht. Auch eine befriedigende CHN-Analyse ist nicht zu erhalten.

Das IR-Spektrum zeigt eine Carbonylbande bei 1748/cm; im Massenspektrum entspricht der Basispeak wie beim isomeren Lacton 37 mit m/e 338 dem Molekülion. Das ¹H-NMR-Spektrum läßt bei 5.9 ppm ein durch long-range-Kopplung (1 Hz) aufgespaltenes Singulett der Intensität 1 erkennen, sowie bei 6.2 bzw. 6.3 die eine Hälfte eines AB-Systems (J = 13 Hz). Die andere Hälfte des AB-Systems ist unter dem Phenylprotonen-Multipllett verdeckt.

Die spektroskopischen Daten, die mit denen der von T.Matsuura⁴⁾ dargestellten t-Butylverbindung 34 übereinstimmen, erlauben eine Zuordnung zur Konstitution 38.



Das Lacton besitzt eine cis-Styrylgruppe und damit die

Konfiguration 38a, wie nachstehend gezeigt wird. Der chemische Strukturbeweis bereitete vor allem deshalb Schwierigkeiten, weil die Substanz nicht rein erhältlich war. Setzt man die Verbindung mit KCN in Methanol um, so ist in der alkalischen Lösung die Carboxylat-Gruppierung nachweisbar. Nach saurer Aufarbeitung erhält man ein uneinheitliches Produktgemisch, aus dem man dünnschichtchromatographisch wieder ein Lacton isolieren kann, das jedoch nicht mit dem zuvor beschriebenen identisch ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum des neuen Lactons ist dem von 38a sehr ähnlich. Das Singulett ist um 0.3 ppm auf 6.2 ppm verschoben; der sichtbare Teil des AB-Systems zeigt ebenfalls leichte Tieffeldverschiebung und eine Kopplungskonstante von 18 Hz, was eine trans-Styryl-Gruppierung beweist.

Das neue Lacton hat - wie 38a - im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1748/cm, und auch das Massenspektrum ist dem von 38a sehr ähnlich. Die Vermutung liegt nahe, daß bei Einwirkung von Cyanid auf 38a das trans-Isomere 38b erhalten worden ist⁺). Dies wird durch folgende Befunde belegt: 1.) Mehrstündiges Erhitzen von 38a in Methanol liefert 38b; 2.) belichtet man 38b in Benzol, so geht es quantitativ in 38a über⁺⁺).

3.2.1.3. Methoxylacton 40

Bei der Belichtung des Diketons 3a in Methanol erhält

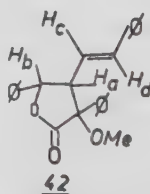
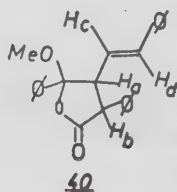
+) Eine Kopplungskonstante von 13 Hz für 38a ist für eine cis-Kopplung relativ groß, wird jedoch bei solchen Strukturen beobachtet^{34,35}). Eine Kopplungskonstante von 18 Hz wie in 38b ist allerdings eindeutig einer trans-Vinylgruppierung zuzuordnen.

++) 38b entsteht auch aus dem Methoxylacton 40,
vgl. Abschnitt 3.2.1.3.

man nahezu quantitativ eine kristalline Verbindung, deren IR-Spektrum neben den aliphatischen CH-Banden und den Aromatschwingungen eine intensive Carbonyl-absorption bei 1780/cm aufweist. Die Lage der Bande weist auf ein gesättigtes Fünfringlacton hin.

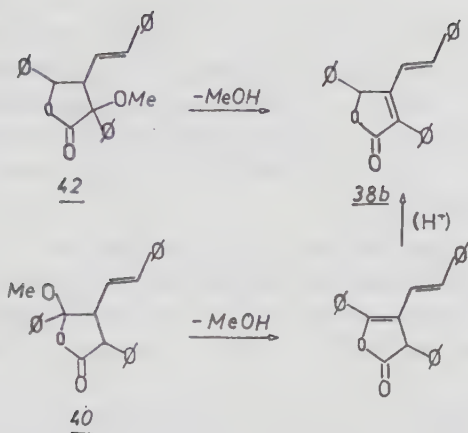
Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4) erkennt man eine Methoxygruppe bei 3.3 ppm (3H), ein Dublett bei 4.8 ppm (H_b), ein Doppeldublett bei 3.7 ppm (H_a), sowie den AB-Teil eines ABX-Systems bei 5.2 bis 6.2 ppm (H_c und H_d). Das Massenspektrum weist das Molekülion mit m/e 370 aus.

Aus den spektroskopischen Daten folgt, daß es sich um das 4-Methoxylacton 40 oder das 2-Methoxylacton 42 handeln kann, wobei für die Styrylgruppierung trans-Konfiguration angenommen werden muß, da die Kopplungskonstante 16 Hz beträgt. Für H_a und H_b muß auf Grund der Kopplungskonstanten von 8 Hz cis-Konfiguration vorliegen.



Das NMR-Signal für das tert. Proton H_b bei 4.8 ppm läßt jedoch keine Entscheidung zugunsten von 40 oder 42 zu.

Beim Versuch, das Methoxylacton 40 mit Cyanid in methanolischer Lösung zur Cyanocarbonsäure zu spalten, erhält man nach saurer Aufarbeitung fast quantitativ das trans-Lacton 38b, welches aus 40 durch Methanolabspaltung entsteht. Auch dieser Befund ist mit beiden Formulierungen 40 und 42 grundsätzlich vereinbar. 42 geht in 38b durch direkte Eliminierung von Methanol, 40 in 38b über das Vinylester-Lacton mit Umprotonierung über.



Allerdings wird an 40 mit Methanol- d_4 überraschend leichter Austausch des tert. Protons H_b beobachtet. Dies spricht deutlich für Struktur 40, die ein relativ saures Proton (H_b) enthält.

3.2.1.4. Dimeres Lacton 39

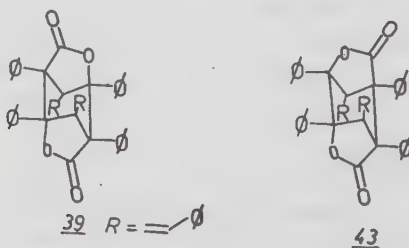
Bei Belichtung des Diketons 3a in abs. Benzol oder Toluol entsteht eine Verbindung, die in den vorgenannten Lösungsmitteln und auch in Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Aceton, Dimethylformamid und Dioxan nur sehr schwer löslich ist. Allerdings läßt sie sich aus Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid gut umkristallisieren. Die Verbindung zersetzt sich bei 365°C ohne zu schmelzen.

Das IR-Spektrum zeigt eine Carbonylabsorption bei $1775/\text{cm}$, die einem gesättigten Fünfringlacton zugeordnet werden kann³¹⁾. Wegen der geringen Löslichkeit ließ sich ein ^1H -NMR-Spektrum in Dimethylformamid- d_7 erst bei 150°C anfertigen, durch Fourier-Spektroskopie gelingt auch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums in

Methylenchlorid- d_2 . In diesem Spektrum ist neben den Phenylprotonen ein ABX-System zu erkennen, welches dem Strukturelement $-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ zuzuordnen ist. Aus der Kopplungskonstanten des AB-Teils von 16 Hz geht hervor, daß es sich um eine trans-Styrylgruppierung handeln muß. Lage und Kopplungskonstante des AB-Teils sind der des Lactons 37 sehr ähnlich.

Der Basispeak des Massenspektrums bei 70eV zeigt m/e 338; das Zerfallsmuster gleicht dem der Lactone 37 und 38. Massenspektrometrie bei 15eV zeigt m/e 676 als M^+ -Peak, was dem Dimeren der Lactone 37 bzw. 38 entspricht.

Auf Grund der spektroskopischen Daten kann angenommen werden, daß es sich um das dimere Lacton 39 handelt, wobei spektroskopisch nicht zu unterscheiden ist, ob es sich um 39 oder 43 handelt⁺⁾ .



Die Verbindung erweist sich als chemisch sehr widerstandsfähig, was sicher zum Teil auf die Schwerlöslichkeit zurückzuführen ist. Sie ist gegen verdünnte Mineralsäuren beständig und wird von Cyanid und Alkali bei Temperaturen bis 100°C nicht angegriffen. Das ist auch in Lösungsmitteln der Fall, in denen sie teilweise

⁺⁾ Die ^1H -NMR-Daten erlauben nur Formulierungen, bei denen beide Styrylgruppen und beide tert. H-Atome in derselben chemischen Umgebung vorliegen; zur Konstitution vgl. Abschnitt 3.2.2.

löslich ist, z.B. Dioxan.

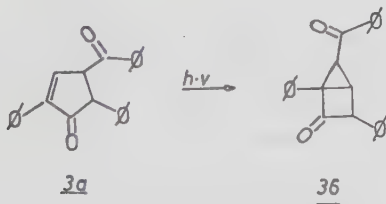
Beim Hydrierungsversuch in Dioxan mit Palladium oder Raney-Nickel erfolgte keine Wasserstoffaufnahme.

Trockene Dehydrierung an Palladium führte zu einem komplexen Produktgemisch. Mit Natriumalkoholaten in Alkohol reagiert die Verbindung nicht. Zwar gelingt es, sie mit Methylat in Dioxan umzusetzen⁺), jedoch enthält das Umsetzungsprodukt nach saurer Aufarbeitung keine Alkoxygruppierung, und eine schichtchromatographische Reinigung ist nicht möglich.

3.2.2. Zum Mechanismus der Benzoyl-cyclopentenon-Belichtung

Die Reaktionsergebnisse der Belichtung des Diketons 3a erlauben, folgenden Mechanismus für die Bildung der Lactone zu postulieren.

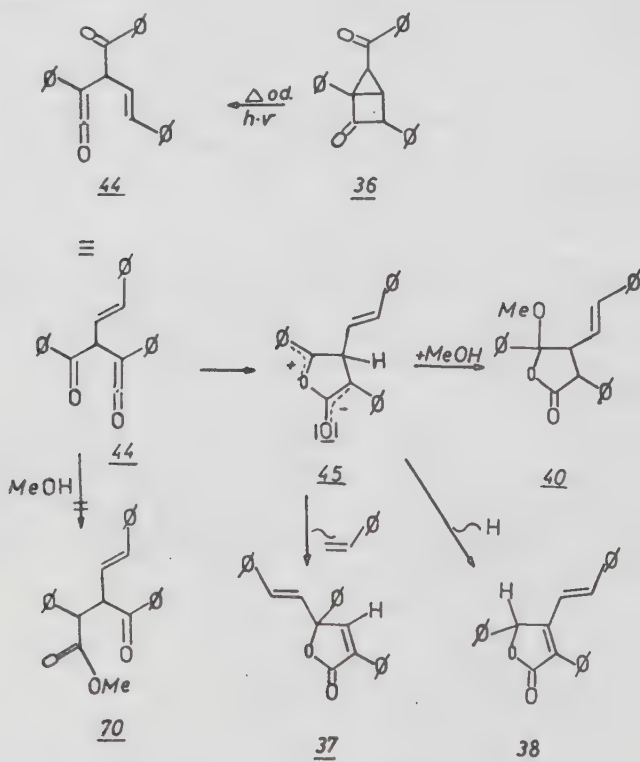
1. Als Primärschritt ist die Erzeugung eines Hausanons 36 wahrscheinlich, die über die bereits erwähnte Oxy-di- π -methan-Umlagerung²⁸⁾ erfolgt. Ein derartiger Bicyclus 36 ist jedoch im Unterschied zum entsprechenden Tri-t-butyl-System³⁻⁵⁾ hier nicht isolierbar.



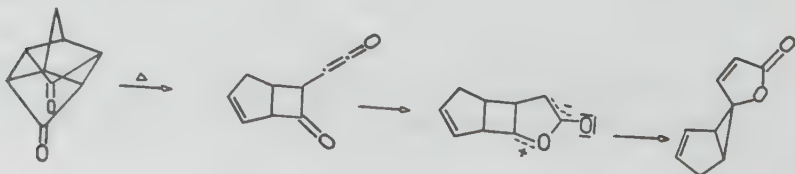
2. Als Folgereaktion ist die (thermische und photochemische) Ringöffnung des Hausanons 36 zum Benzoylketen 44 denkbar, was wiederum der für das Tri-t-butyl-Analogon von 3a postulierten Cycloreversion entspricht³⁻⁵⁾.

+) Die Umsetzung erfolgt bei 70°C innerhalb von 3 Stunden vollständig, bei Raumtemperatur erst nach ca. 48 Stunden.

3. Die Bildung eines Zwitterions 45 aus dem Benzoylketen 44 und die Stabilisierung von 45 durch Wanderung der Styrylgruppe oder des tert. H-Atoms führt dann zu den Lactonen 37 bzw. 38.⁺⁾

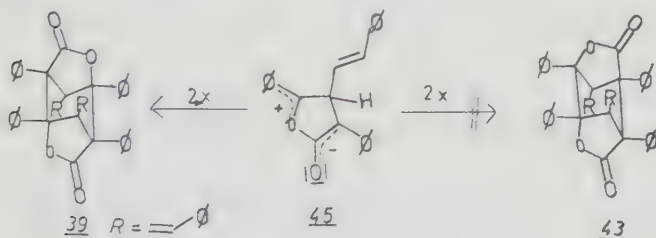


+) Eine kürzlich von B. Miller³⁶⁾ aufgefundene Reaktionsfolge beinhaltet gleichartige Schritte: thermische Spaltung eines Cyclobutanons zum entsprechenden Acyl-Keten, Cyclisierung zum Zwitterion und Alkylwanderung unter Lactonbildung.



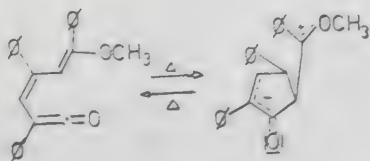
Die Annahme eines derartigen Zwitterions 45 wird dadurch gestützt, daß bei Belichtung des Diketons 3a in Methanol das Methoxylacton 40 isoliert werden kann. Überraschend war allerdings, daß unter diesen Bedingungen kein Carbonsäureester 70 als Abfangprodukt des Ketens faßbar ist⁺⁾ .

Ein derartiger Mechanismus erlaubt für die Methanol-Addition an das Zwitterion 45 allein die Bildung von 40, nicht aber von 42 (vgl. Abschnitt 3.2.1.3.). Die Struktur 40 wurde für das isolierte Methoxylacton übrigens ohnehin für wahrscheinlich gehalten.



Als Abfangprodukt des Zwitterions 45 mit sich selbst kann das Bislacton 39 aufgefaßt werden. Falls der hier aufgestellte Mechanismus der Realität entspricht, so kann sich auf Grund der Ladungsverteilung im Zwitterion 45 die Konstitution des Bislactons zwanglos nur zu 39

+) Ein gewisses Analogon zu dieser Ketten-Zwitterion-Umwandlung stellt die von D.Lemmer³⁷⁾ erschlossene Cyclisierung eines Dienylketens dar. Hier ist mit Alkoholen ebenfalls nur das Zwitterion, nicht aber das Keten abzufangen.



(nicht aber zu 43) ergeben.

Im folgenden soll der hier postulierte Mechanismus gesichert werden. Dabei muß vor allem der Nachweis von intermediär vermutetem Benzoylketen 44 bzw. 45 eine zentrale Stellung einnehmen, zumal derartige Zwischenstufen in dem von T.Matsuura bearbeiteten Tri-*t*-butyl-System³⁻⁵⁾ bislang nicht experimentell belegt sind.

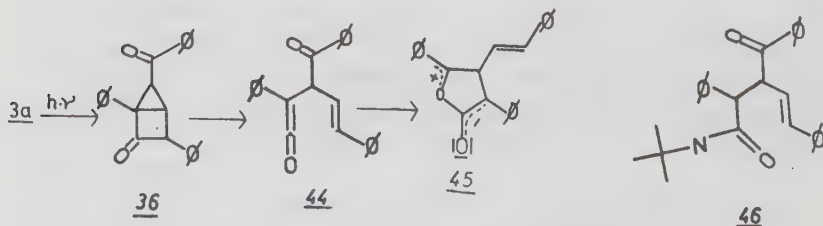
3.3. Zwischenstufennachweise

3.3.1. Nachweis des Zwitterions 45

Bei der Mechanismus-Diskussion kommt dem Zwitterion 45 zentrale Bedeutung zu, da von 45 aus die Reaktionsverzweigung erfolgen soll. Daher ist vor allem der Nachweis für das intermediäre Auftreten dieser Zwischenstufe wichtig.

Als Hinweis für ein derartiges Zwitterion kann die Bildung des Methoxylactons 40 gewertet werden, das photochemisch praktisch quantitativ aus dem Diketon 3a in Anwesenheit von Methanol entsteht.

Belichtet man 3a in Benzol und setzt sofort nach Unterbrechung der Belichtung Methanol zu, so entstehen bis zu 20 % des Methoxylactons 40. Dieser Befund legt eine Anreicherung des Zwitterions 45 in Lösung nahe.⁺⁾

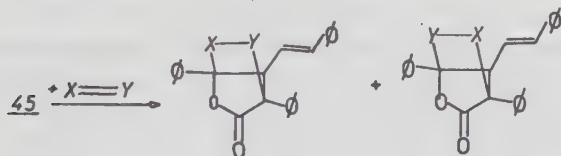


⁺⁾ Es war zusätzlich zu zeigen, daß die Lactone 37 und 38 mit Methanol nicht in das Methoxylacton übergehen.

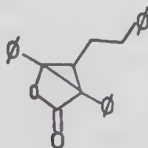
Allerdings könnte außer 45 auch das Haus anion 36 oder das Keten 44 gebildet worden sein, die in linearer Reaktionsfolge miteinander in Beziehung stehen sollen. Jedoch liegen keine höheren Anteile an 36 und 44 in Lösung vor: Photochemisch ist aus 3a in Gegenwart von t-Butylamin zwar ein vom Benzoylketen 44 abgeleitetes Amid 46 zugänglich (Vgl. Abschnitt 3.3.2.). Führt man hingegen die photochemische Diketon-Isomerisierung im inerten Medium aus und fügt dann sofort nach Unterbrechung der Belichtung Amin zu, so entsteht kein Amid (vgl. Abschnitt 3.3.2.). Daher kann das Keten 44 nicht in Lösung angereichert worden sein. Auch für das Vorliegen größerer Mengen des Hausanons 36 in Lösung gibt es keine Hinweise (vgl. Abschnitt 3.3.3.⁺).

3.3.1.1. Abfangreaktionen mit Dipolarophilen

Am ehesten beweiskräftig für ein Zwitterion 45 sollten Abfangreaktionen mit Olefinen oder deren Heteroanalogen sein, wobei verbrückte Lactone zu erwarten wären:



+) Als Alternative zu 45 könnte auch die Anreicherung eines instabilen β -Lactons 56 in Lösung denkbar sein.

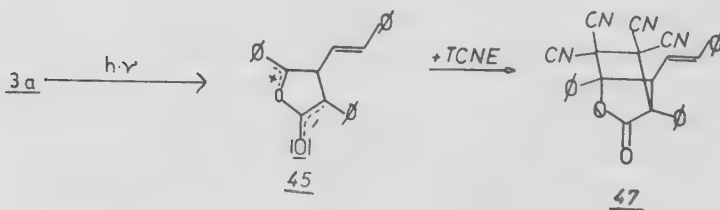


56

Derartige Abfangreaktionen zwitterionischer Verbindungen mit Olefinen sind durch die Arbeiten von N.Dennis³⁸⁾ und R.Gompper³⁹⁾ bekannt. Auch die von R.Huisgen⁴⁵⁾ formulierten Reaktionen der 1.3-Dipole ohne Oktett-Stabilisierung gehören hierher.

Addition von Tetracyanethylen

Die photochemisch induzierte Umwandlung des Diketons 3a liefert bei Anwesenheit von Tetracyanethylen in mäßiger Ausbeute (15%) das Addukt 47.



Die Konstitution folgt eindeutig aus den spektroskopischen Befunden: IR: ν_{CO} 1825/cm, verbrücktes Lacton; ABX-Spin-System für trans-Styrylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum; m/e 466 als höchste Masse $-\text{M}^+$ im Massenspektrum.

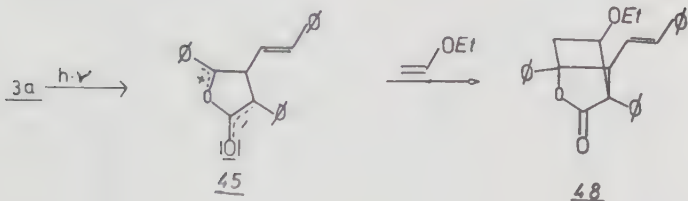
Zur Konfiguration des Addukts sind keine Angaben möglich⁺). Mit anderen elektrophilen Dipolarophilen wie Acetylendicarbonsäureestern und Acrylnitril wurden keine zu 47 analogen Additionsprodukte erhalten.

Addition von Vinylethylether

Bei Belichtung des Diketons 3a in einer Mischung von Benzol und Vinylethylether im Verhältnis von ca. 3:1

+) Eine syn-Orientierung von Styryl- und Lacton-Gruppierung ist am ehesten wahrscheinlich, da dieses Produkt aus der sterisch günstigen Annäherung von TCNE resultieren sollte.

erhält man in hoher Ausbeute Verbindungen des Typs 48, die Folgeprodukte des Zwitterions sind.



Durch dünn-schichtchromatographische Aufarbeitung lassen sich zwei Isomere 48a und 48b rein und kristallin (Verhältnis ca. 1:2) in guten Ausbeuten erhalten.

Beide Verbindungen weisen im IR-Spektrum eine Carbo-nylbande bei 1780/cm auf, die dem verbrückten Fünfring-lacton zugeordnet werden kann. Der M^+ -Peak im Massen-spektrum m/e 410 entspricht dem Additionsprodukt des Vinylethylethers an das Zwitterion.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Verbindungen zeigen je-weils zwei unabhängige ABX-Spin-Systeme, eines für die Styrylgruppierung und das tert. Proton sowie ein anderes für die drei Protonen der ursprünglichen Vinylethergruppe (vgl. Abb.1). Die richtige Zuordnung der entsprechenden Signale konnte durch Entkopplungsexperimente bestätigt werden. Die Methylenprotonen der Ethoxygruppe sind diastereotop. Daher sind sie bei Verbindung 48a in 16 Linien aufgespalten. Beim Isomeren 48b ist eine solche Aufspaltung nicht zu beobachten.

Aus der Tatsache, daß es sich um ein Additionsprodukt des (polaren) Vinylethylethers an das Zwitterion 45 handelt, kann geschlossen werden, daß sich der Vinyl-ether regioselektiv "richtig" an das Zwitterion addiert hat. Auch bei dieser Annahme, die durch die Shift-Reagenz-Versuche (s.u.) bestätigt wird, ist es schwierig, allein auf Grund der chemischen Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -

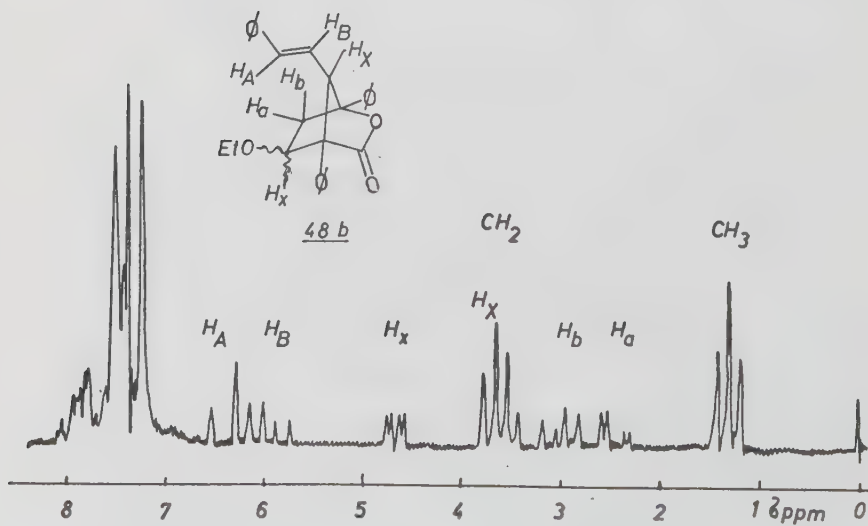
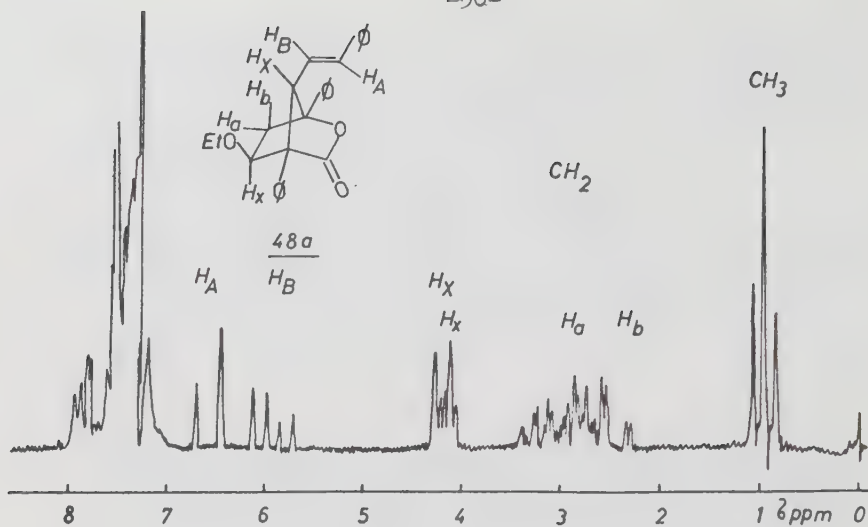


Abb. 1 : 1H -NMR-Spektren ($CDCl_3$) von 48a (oben) und 48b (unten)

Spektrum Aussagen zur Stereochemie der Produkte zu machen. Sicher ist nur, auf Grund der ^1H -NMR-spektroskopischen Befunde, daß der Styrylgruppe in beiden Isomeren E-Konfiguration ($J=16\text{ Hz}$) zukommt.

Die Addukte bieten zwei Komplexierungsstellen für Shift-Reagenz-Versuche⁴⁰⁾: die Lactongruppe und die Ethergruppe; dabei ist nicht sicher vorauszusagen, welcher Koordinationsort bevorzugt mit dem Verschiebungs-Reagenz in Wechselwirkung treten kann.

Zuerst wurde versucht, beide Produkte mit $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ zu komplexieren. Die mäßige Komplexierbarkeit der Lactongruppe bewirkte, daß nur geringe Verschiebungsdifferenzen erzielt werden konnten und die Ergebnisse nicht eindeutig waren. Erschwerend kam hinzu, daß sich bei höheren $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ -Konzentrationen der Komplex nur noch schlecht löste, wodurch die Auflösung und Interpretierbarkeit der Spektren stark herabgesetzt wurde.

Wesentlich bessere Ergebnisse werden bei der Verwendung von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ als Shift-Reagenz erreicht. Die Komplexierung und damit die Verschiebungsdifferenzen sind wesentlich besser, und der Komplex bleibt bis zu $\text{Eu}(\text{FOD})_3/\text{Produkt-Verhältnissen}$ von >1 gut löslich.

Die Ergebnisse der Shift-Versuche für die beiden Isomeren sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Daraus geht hervor, daß für beide Isomere die Lactongruppe die Komplexierungsstelle sein muß. Wäre die Ethergruppe der Koordinationsort, sollten die Methylenprotonen ähnlich starke Verschiebungsdifferenzen wie H_x aufweisen.

Aus den Verschiebungs-Reagenz-Versuchen kann für 48a untenstehende Konfiguration vorgeschlagen werden. Für das andere Isomere 48b erscheint die abgebildete Teilstruktur plausibel, jedoch erlaubt in diesem Fall das Ergebnis keine Angabe über die vollständige Konfiguration.

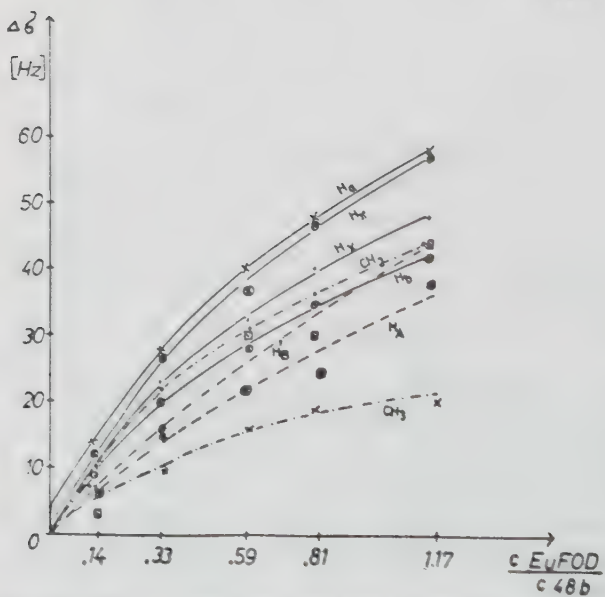
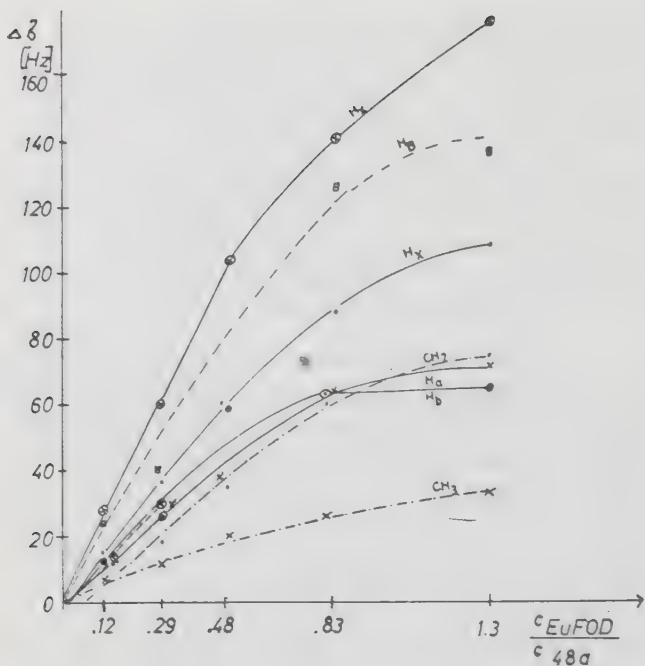
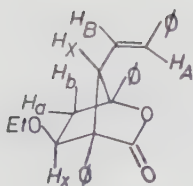
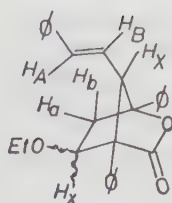


Abb. 2: Ergebnisse der Eu(FOD)₃-Shift-Versuche von 48a (oben) und 48b (unten)



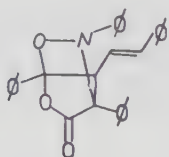
48 a



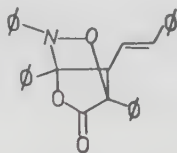
48 b

Addition von Nitrosobenzol

Ein zu den Olefin-Additionen analoges verbrücktes Lacton ist bei der Belichtung des Diketons 3a (in Benzol) bei Gegenwart eines geringen Überschusses von Nitrosobenzol isolierbar; dem Addukt kommt entweder Struktur 49 oder 50 zu.



49



50

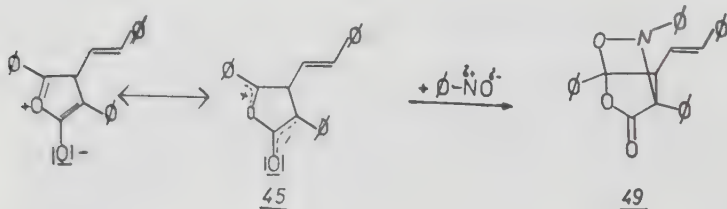
Im IR-Spektrum erkennt man bei 1795 und 1805/cm eine Doppelbande, die einem überbrückten Fünfringlacton zuzuordnen ist.

Das Massenspektrum zeigt als höchsten Peak 401 ($M^+ - 44$ ($44 = \text{CO}_2$)). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält nur ein ABX-Spin-System, dessen chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten ähnlich wie die entsprechenden Daten des dimeren Lactons 39 sind.

Spektroskopisch kann zwischen den Strukturen 49 und 50 nicht unterschieden werden. Versuche, durch saure Spaltung zu einer Spaltung der NO-Bindung zu kommen und aus dem entstehenden Produkt Aussagen über die Struktur

machen zu können, scheiterten. Zwar ist das Addukt erwartungsgemäß recht säureempfindlich, jedoch entsteht eine Vielzahl von Produkten, die nicht identifiziert werden konnten. Gegenüber Kaliumcyanid in Methanol ist das Produkt auch bei erhöhter Temperatur stabil.

Wenn man die Bildung des obigen Produkts als eine Reaktion des Zwitterions 45 mit dem polaren Hetero-en Nitrosobenzol auffaßt, so ist in Analogie zur Abfangreaktion mit Vinylethylether Struktur 49 wahrscheinlich.

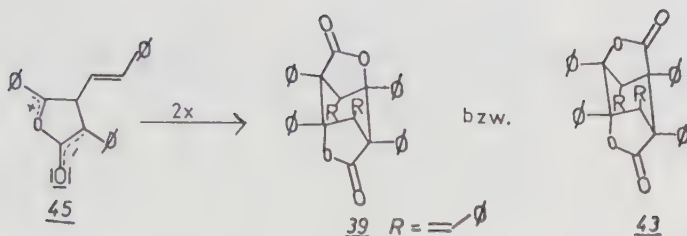


In einer anderen Grenzstruktur ist das Zwitterion 45 auch als Dien aufzufassen. Für die Reaktion von Nitrosobenzol mit Dienen gibt es eine Anzahl von Literaturbeispielen⁴¹⁾.

3.3.1.2. Konstitution und Bildungsweise der Bislactone (Kreuzungsversuche)

Wie zuvor (Abschnitt 3.2.1.4.) erwähnt, kann man das Bislacton 39 als Abfangprodukt des Zwitterions 45 mit sich selbst auffassen. Wenn das zutrifft, müßte man ihm Struktur 39, nicht jedoch 43 zuordnen⁴⁾.

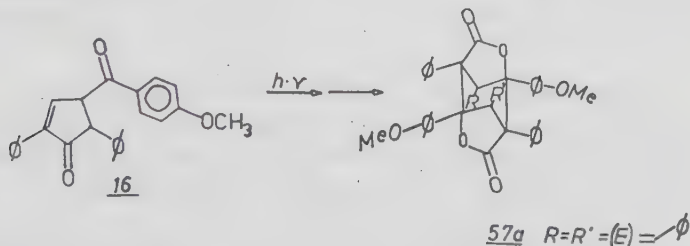
+) Ein Angriff des Zwitterions 45 an das Lacton 38a (Vgl. Abschnitt 3.2.1.2.) unter Bildung des Bislactons ist als Alternative zur 45-Dimerisierung denkbar. Dies ist jedoch sehr unwahrscheinlich, da Belichtung des Diketons 3a in Anwesenheit des Lactons 38a zu keiner Erhöhung der Bislacton-Ausbeute führt.



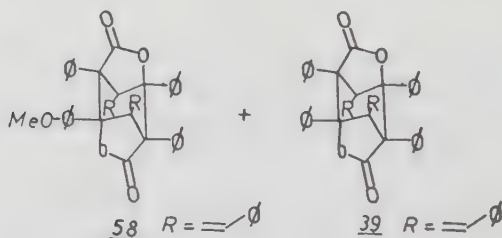
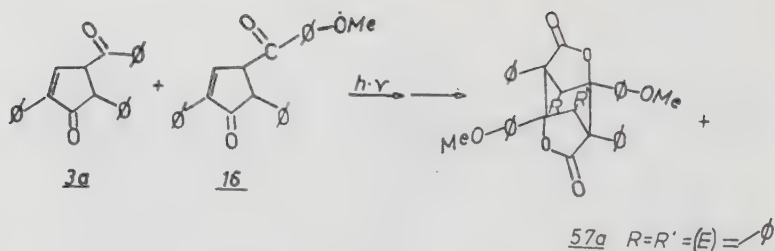
Falls das Bislacton durch Zwitterion-Dimerisierung gebildet wird, sollte man Kreuzungsprodukte erhalten, sofern zwei unterschiedliche Diketone gemeinsam belichtet werden.

Bei freier Dimerisierung der Zwitterionen sollten alle drei möglichen Dimeren nebeneinander auftreten.

Gut unterscheidbare und trennbare Bislactone werden gebildet, wenn man gemeinsam mit Diketon 3a das p-Methoxy-Analoge 16 belichtet. Photochemisch erhält man aus 16 allein - mit sehr ähnlicher Geschwindigkeit wie aus 3a - das entsprechende Methoxy-Dimere 57a (vgl. Abschnitt 3.3.4.1.).



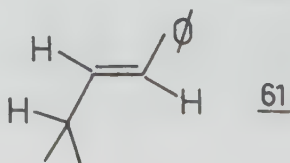
Bei gemeinsamer Belichtung von 3a mit 16 (im Verhältnis von 1:1) erhält man in ca. 50 % Ausbeute alle drei Bislactone im Verhältnis von etwa 1:1:1, die dünn-schichtchromatographisch aufzutrennen sind. Es handelt sich um die Bislactone 39, 57a und 58, wobei 58 das erwartete Kreuzungsprodukt darstellt.

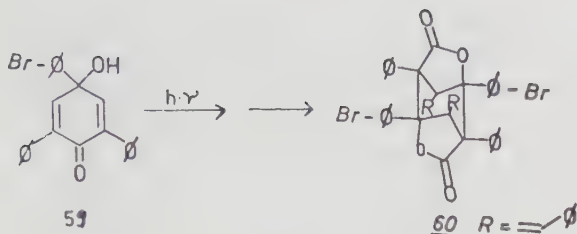


Das "gekreuzte Dimere" 58 ist massenspektrometrisch sowie im IR- und ^1H -NMR-Spektrum von den Dimeren 39 und 57a gut zu unterscheiden und liefert eine befriedigende CH-Analyse. Sein Auftreten ist ein guter Hinweis dafür, daß das Bislacton 39 ein Dimerisierungsprodukt zweier Zwitterionen ist. Die Annahme der Bislacton-Konstitution 39 ist daher sehr wahrscheinlich.⁺⁾

Für die Ausführung einer Röntgenstrukturanalyse eines derartigen Bislactons wurde durch Belichtung des p-Bromphenyl-chinols 59^{4,7)} über das entsprechende Diketon das bromierte Bislacton 60 dargestellt.

⁺⁾ Das ^1H -NMR-Spektrum des Bislactons zeigt die chemische Äquivalenz der beiden im Molekül vorliegenden ABX-Spin-Systeme 61. Selbst bei dieser Einengung der möglichen Dimeren-Formeln sind 4 Stereoisomere für 39 möglich.





Leider gelang es nicht, für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle von 60 zu züchten. Neben dem Bislacton 60 entstanden aus 59 auch die den Lactonen 37 und 38 entsprechenden bromierten Verbindungen. Diese waren jedoch nicht voneinander zu trennen.

3.3.2. Nachweis der Keten-Zwischenstufe 44

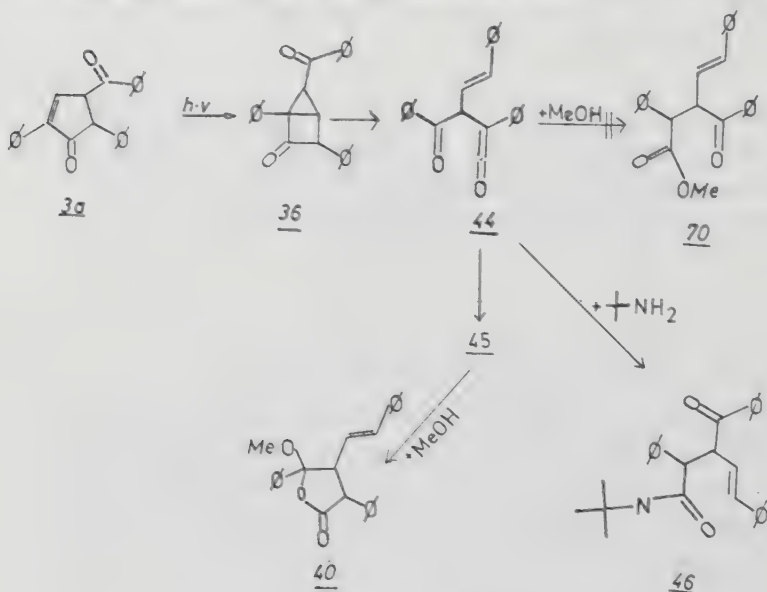
Der Nachweis einer Keten-Zwischenstufe ist grundsätzlich auf zwei unabhängigen Wegen möglich: Das Keten sollte durch Tieftemperatur-IR-Messungen direkt zu beobachten sein; andererseits sollte das Keten mit Nucleophilen wie Alkoholen oder Aminen zu Estern oder Amiden reagieren^{7,12}).

Die Versuche zum Direktnachweis des Ketens 44 bei der Reaktion des Diketons 3a zu den Lactonen gestalteten sich schwierig, da für die Tieftemperatur-IR-Zelle hohe Konzentrationen notwendig sind und die Löslichkeit des Diketons recht gering ist. Hinzu kam, daß sich das Diketon 3a in den Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran und Aceton), in denen es sich ausreichend löste, bei -78°C photochemisch kaum umsetzte, auch nicht bei Verwendung sehr starker (500 W), auf die Zelle zentrierter Lampen.

Nach längeren Versuchen wurde in dem Lösungsmittelgemisch Methyltetrahydrofuran/Tetrahydrofuran/Toluol/Ether im Verhältnis 10:5:1:2 ein System gefunden, in dem das Diketon photochemisch schnell genug reagierte

und das eine gute Matrix gab. Mit Diketon 3a konnte jedoch weder bei -78°C noch in der Matrix bei -196°C ein Keten beobachtet werden, obwohl sich das Diketon umsetzte⁺⁾ .

Auch mit dem Methoxydiketon 16 und dem Cyanodiketon 17 gelang es nicht, die zu 44 analogen Ketene nachzuweisen.



Wie schon im Abschnitt 3.2.1.3. beschrieben, erhält man bei der Belichtung des Diketons 3a in Methanol nicht den Methylester 70 als Abfangprodukt des Ketens 44, sondern das Methoxylacton 40. Anscheinend reicht die Nucleophilie des Methanols nicht zum Abfang des Ketens aus³⁷⁾. Dies ist plausibel, da das Keten 44 sehr leicht intramoleku-

+) Eine genügend hohe Stationärkonzentration an Keten 44 ist offenbar nicht zu erzielen; vermutlich ist unter Bedingungen, unter denen die Beweglichkeit in der Matrix zur Erzeugung des Ketens aus dem Diketon 3a ausreicht, ebenfalls die intramolekulare Zwitterion-Bildung aus dem Keten leicht möglich.

lar zum Zwitterion 45 weiterreagieren kann. Hingegen gelingt es bei -80°C mit t-Butylamin als Abfangprodukt des Ketens 44, das Amid 46 zu erhalten⁺⁾ .

Zwar verläuft die Reaktion nicht quantitativ zum Amid; bei hoher Amin-Konzentration erhält man größere Mengen thermischer Zersetzungsprodukte des Diketons, bei niedrigerer Amin-Konzentration entsteht auch noch etwas Lacton 38a als Folgeprodukt des Zwitterions.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Amids (Abb. 3) sind bei 1.21 die t-Butylgruppe und bei 5.3 ppm das NH-Proton zu erkennen. Die vier Protonen des Gerüsts liefern ein ABMX-Spin-System, das nach 1. Ordnung interpretierbar ist, wobei die Styrylgruppe E-Konfiguration hat. Im IR-Spektrum sind die Benzoyl- und die Amidschwingung bei $1675/\text{cm}$ überlagert; die NH-Bande liegt bei $3380/\text{cm}$; das Massenspektrum weist m/e 411 als M^+ -Peak auf.

Neben dem hier beschriebenen Isomeren treten noch einige andere Isomere auf, die aber nicht rein isoliert werden konnten.

Es war nicht einfach, geeignete Bedingungen zum Abfang des Ketens mit Aminen zu finden, da das Ausgangsdiketon 3a nicht gegen Basen beständig ist und innerhalb kurzer Zeit zu einer Vielzahl von Produkten reagiert.

+) Das t-Butylamid 46 ist nicht nur als Abfangprodukt des Ketens 44 erklärbar. Es ist auch denkbar, daß es aus dem Hausanon 36 durch nucleophilen Angriff des t-Butylamins entsteht. Reaktionen von Cyclobutenonen mit Nucleophilen zu offenkettigen Additionsprodukten sind bekannt⁴⁶⁾. Allerdings verlaufen diese Reaktionen meist mit stärkeren Basen und bei höheren Temperaturen als der für den Ketenabfang angewendeten. Da es sich bei dem Hausanon 36 jedoch um ein sehr stark gespanntes Molekül handelt, ist denkbar, daß es doch bei -78°C mit t-Butylamin diese Reaktion eingeht.

Schwache Amine, wie z.B. Anilin, reagieren zwar (thermisch) nicht mit dem Diketon 3a, fangen aber auch das Keten 44 nicht ab. Mit Anilin scheint jedoch ein Abfangprodukt des Zwitterions zu entstehen, das sich allerdings bei der Aufarbeitung zersetzt.

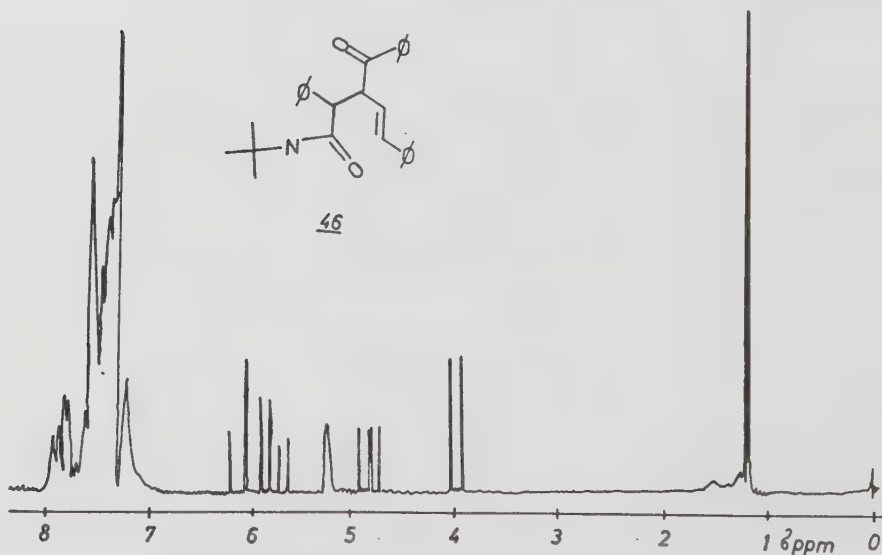


Abb.3: ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) des t-Butylamids 46

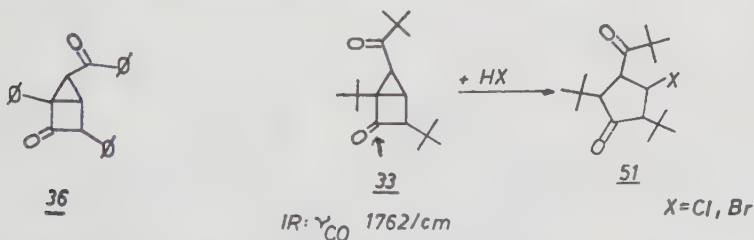
Um die thermische Zersetzung des Diketons mit Aminen herabzusetzen, wurde versucht, die Abfangreaktion bei -78°C durchzuführen. Selbst bei dieser Temperatur zerfällt Dimethylamin das Diketon zu schnell, während Diisopropylamin unter diesen Bedingungen zwar das Diketon nicht mehr zerstört, jedoch auch kein Keten abfängt. Einzig bei Verwendung des oben erwähnten t-Butylamins sind erfolgreiche Abfangreaktionen möglich.

Die Kurzlebigkeit und geringe Stationärkonzentration des Ketens läßt sich im folgenden Experiment zeigen. Belichtet man Diketon 3a bei -78°C in Toluol kurze Zeit und fügt unmittelbar nach der Belichtung (d.h.

innerhalb von 1-2 Sekunden) t-Butylamin zu, so erhält man nach Aufarbeitung kein Amid 46, während z.B. unter gleichen Bedingungen mit Methanol erhebliche Mengen Methoxylacton 40 entstehen (vgl. Abschnitt 3.3.1.).

3.3.3. Versuche zum Nachweis des Hausanons 36

Der Vorläufer des Ketens 44 und des Zwitterions 45, das Hausanon 36, konnte weder isoliert noch durch Tieftemperatur-Matrix-Belichtung des Diketons 3a IR-spektroskopisch beobachtet werden. Eine für das Cyclobutanon-System 50 charakteristische Carbonyl-Absorption³⁻⁵⁾ war in keinem Fall nachweisbar.



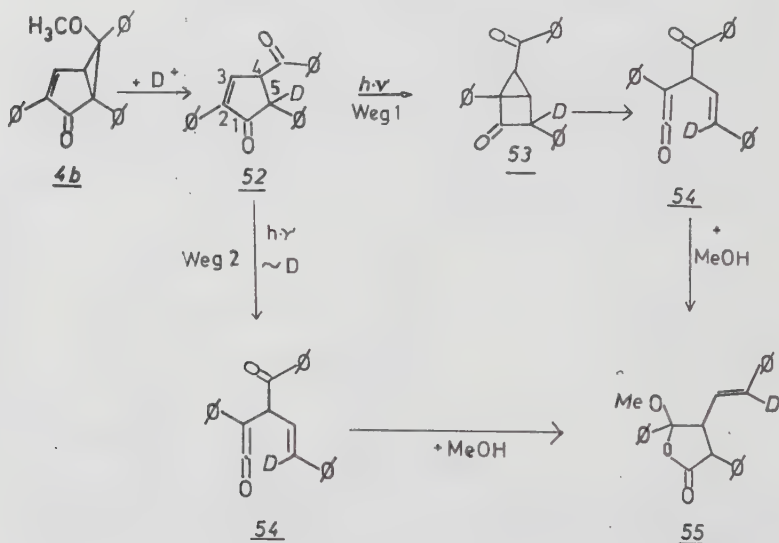
Auch Ringöffnungsprodukte vom Typ 51, die aus dem Tri-t-butyl-Hausanon 33 von T.Matsuura³⁻⁵⁾ erhalten wurden, waren in der Phenylreihe nicht zugänglich. Allerdings kann beim hier untersuchten System nur in situ erzeugtes Hausanon 36 mit HCl oder HBr umgesetzt werden, d.h. die Belichtung des Diketons 3a ist in Anwesenheit der Halogenwasserstoffe durchzuführen. Die dabei erhaltenen sehr komplexen Reaktionsgemische waren halogenfrei⁺).

Ebenfalls kein eindeutiger Hinweis auf die Hausanon-Zwischenstufe 36 ist aus dem Reaktionsergebnis der photochemisch induzierten Umlagerung des in 5-Stellung deuterierten Diketons 52 zu entnehmen. Das dazu als

+) Wegen der Änderung der Anregungsenergien von $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im sauren Medium kann die Photochemie einen anderen Verlauf als unter "inerten" Bedingungen nehmen.

Ausgangsprodukt benötigte Diketon 52 ist durch Spaltung des 6-Methoxy-bicyclohexenons 4b mit deuterierter Säure glatt zugänglich (Zum Mechanismus vgl. Abschnitt 5.1.2.).

Als Endprodukt der Belichtung von 52 in Methanol entsteht ausschließlich das am endständigen C-Atom der Styrylgruppe deuterierte Methoxylacton 55.



Die Stellung der Markierung in 55 ergibt sich durch Vergleich der 1H -NMR-Daten von 55 mit dem undeuterten Methoxylacton 40 (vgl. Abb. 4).

Tatsächlich kann man das Ergebnis am besten über Oxa-di- π -methan-Umlagerung von 52 zu 53 und anschließende Spaltung der C2-C3- und C1-C4-Bindungen von 53 zu 54 interpretieren (Weg 1)⁺.

Die Bildung von 55 ist grundsätzlich jedoch ebenfalls nach einem Alternativ-Mechanismus denkbar: α -Spaltung an der C1-C2-Bindung des Diketons 52 und Deuterium-

⁺) Eine Variante zu Weg 1 wäre Acylwanderung bei gleichzeitiger Ringöffnung im Diketon 52 unter Bildung des Ketens 54, ohne daß ein Hausanon 36 intermediär auftritt.

Wanderung (Weg 2) führen wegen des in 52 vorliegenden Substitutionsmusters zu dem mit Weg 1 identischen Keten 54 und damit zu demselben Methoxylacton 55⁺).

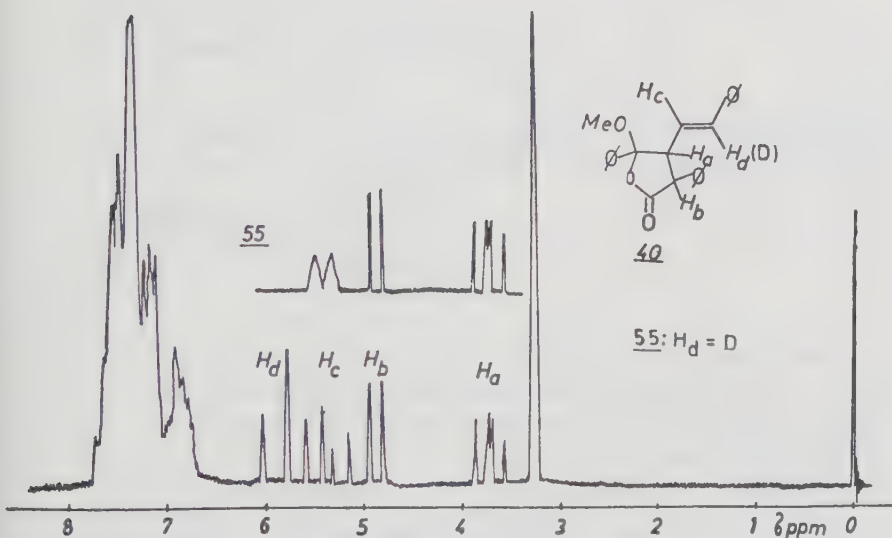
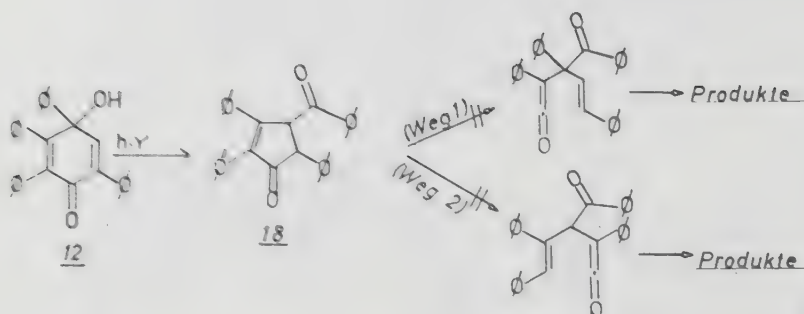


Abb.4: ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) Methoxylacton 40 und d₁-Methoxylacton 55 (Ausschnitt)

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Weg 1 und Weg 2 sollte ein am C-Atom 3 markiertes Benzoylcyclopentenon zulassen. Da ein in dieser Position deuterium-markiertes Diketon synthetisch nur schwer zugänglich sein dürfte, wurde das aus dem Tetraphenylchinol 12 photochemisch erhältliche Tetraphenyldiketon 18 eingesetzt.

+) α-Spaltungen mit H-Wanderung unter Keten-Bildung sind aus der Photochemie gesättigter Ketone bekannt^{42,43}). An einem ungesättigten Keton wie 52 sollte jedoch die Spaltung der (längeren) C1-C5-Bindung vor der C1-C2-Bindungs-Lösung bevorzugt sein. Für den umgekehrten Fall (Weg 2) gibt es meines Wissens keine Beispiele.



Die nach Weg 1 gebildeten Produkte sollten eine Styrylgruppe, die nach Weg 2 resultierenden Verbindungen hingegen eine Stilbengruppierung enthalten und daher leicht unterscheidbar sein.

Leider liefert die photochemisch induzierte Umwandlung von **18** keine Lactone mehr. Das System weicht aus unter Bildung von Pyronen (bei Sauerstoff-Anwesenheit) oder von Phenanthren-Derivaten (bei absolutem Ausschluß von Luft-Sauerstoff) (Vgl. Abschnitte 4.1. und 4.2.).

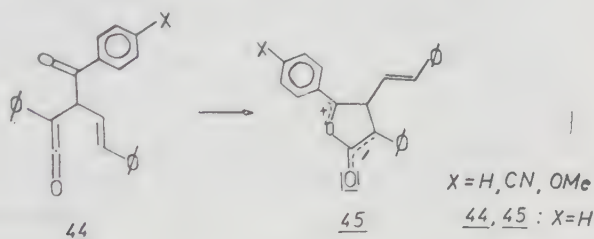
Es ist bekannt, daß die Substituentenwanderung zu einem bereits substituierten Zentrum im Vergleich zu einem nicht-substituierten benachteiligt ist⁴⁴⁾. Da auf dem Oxa-di- π -Methan-Weg bei **18** (Weg 1) eine Benzoylwanderung zu einem arylsubstituierten C-Atom erfolgen muß, können die Ausweichreaktionen dieses Moleküls als Hinweis für den Oxa-di- π -Methan-Weg gewertet werden, beweisen ihn jedoch nicht.

Aus allen Versuchen folgt kein sicherer Nachweis des phenylsubstituierten Hausanons **36** als Vorstufe der Lactonbildung. Die Möglichkeit, daß ein sehr photolabiles Hausanon intermediär entsteht, ist allerdings nicht unwahrscheinlich. Auch eine Variante der normalen Di- π -Methan-Umlagerung nach Weg 1 - Acyl-Wanderung

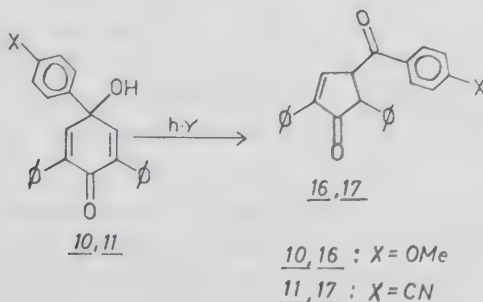
und α -Spaltung der C1-C2-Bindung im Diketon 3a ohne Bildung einer Hausanion-Zwischenstufe - ist zu diskutieren. Wenig wahrscheinlich, jedoch auf Grund der vorliegenden Befunde ebenfalls nicht sicher auszuschließen, ist die Keten-Bildung durch C1-C2-Bindungslösung im Diketon 3a und H-Wanderung (Weg 2).

3.3.4. Elektronische Einflüsse auf die Zwischenstufen-Stabilität durch unterschiedliche Arylsubstitution der Diketone

Unterschiedliche Arylsubstitution sollte die Stabilität der Zwischenstufen stark beeinflussen.



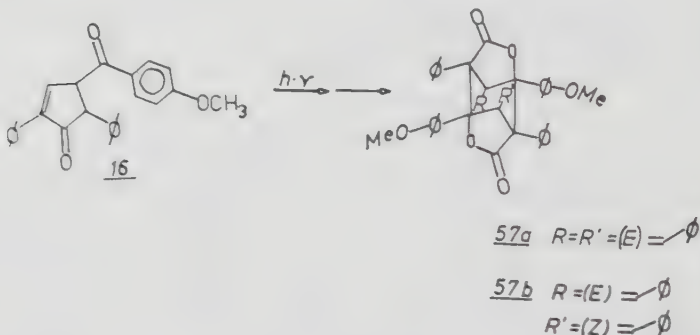
Elektronendonatorische Substituenten X (wie die p-Methoxygruppe), sollten dabei die Bildung des Zwitterions 45 fördern, während elektronenakzeptorische Substituenten X (wie die p-Cyanogruppe) das Zwitterion destabilisieren sollten und damit das Keten weniger leicht ins Zwitterion überführbar sein sollte. Ausgangsprodukte für Vertreter beider Systeme stellen die bereits erwähnten p-Chinole 10 und 11 dar, aus denen sich photochemisch die entsprechenden Acyl-cyclopentenone 16 und 17 erzeugen lassen (vgl. Abschnitt 2.1.):



3.3.4.1. Belichtungsergebnisse: Lactone und Bislactone

p-Methoxy-Substitution

Bei der Belichtung des p-Methoxy-phenyl-diketons 16⁹⁾ erhält man zwei Produkte: in hoher Ausbeute das zum dimeren Lacton 30 analoge 57a und in geringerer Ausbeute 57b, ein Isomeres von 57a, in dem eine der Styrylgruppen Z- und die andere E-Konfiguration hat.



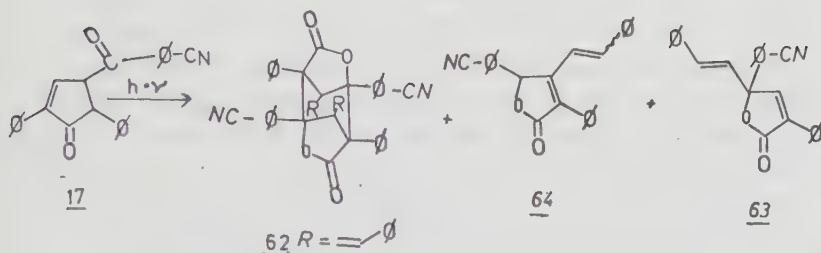
Diese beiden Produkte sind die einzig isolierbaren, und die Gesamtausbeute liegt über 80 %. Die ebenfalls erwarteten zu 37 und 38 analogen monomeren Lactone sind nicht nachweisbar, d.h. sie treten im Gemisch - wenn überhaupt - mit weniger als ca. 5 % Ausbeute auf.

p-Cyan-Substitution

Das p-Cyanphenyl-diketon 17 ist vor allem wegen seiner Photolabilität nicht rein darstellbar (vgl. Abschnitt 5.2); daher wurde bei der Belichtung als Ausgangsprodukt das p-Cyan-phenyl-chinol 11 eingesetzt. Dies ist deshalb vertretbar, weil außer einer Nebenreaktion zum entsprechenden Triarylphenol vollständige Umsetzung zu Photo-
folgeprodukten des Diketons 17 erfolgt.

Es konnten das Dimere 62 und als Hauptprodukt das Lacton 63 isoliert werden. Das konjugierte Lacton 64 wurde in geringer Konzentration spektroskopisch beobach-

tet, war jedoch nicht isolierbar.

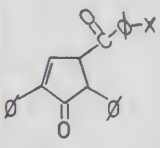
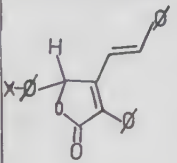
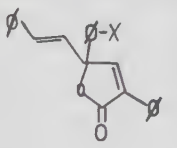


Die isolierte Gesamtausbeute war niedriger als bei den Diketonen 3a und 16.

Zusammenstellung der Ergebnisse

Zur Übersicht sind die Ausbeuten der Photoreaktionen für die unterschiedlich substituierten Diketone in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1: Ausbeuten (%)^x für Belichtungsprodukte

Edukt 	P r o d u k t e			
			Bislactone	
X			(E,E) ^a	(E,Z) ^a
p-CH ₃ O-	---	---	56	24
H-	20	16	50	--
p-CN- ^{b)}	<5	44	23	--

x) isolierte Ausbeute (addiert daher nicht auf 100 %) bezogen auf Umsatz

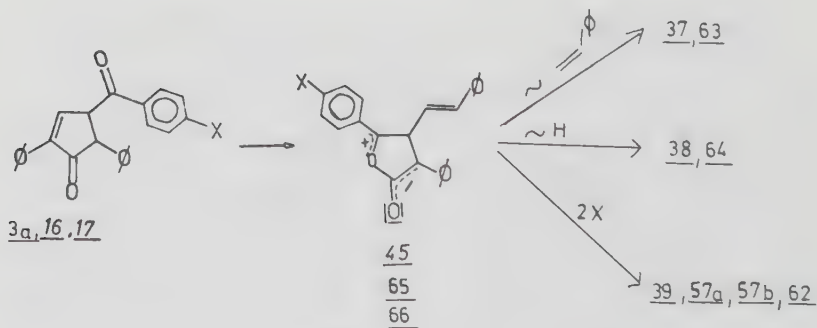
a) E,Z bezogen auf Konfiguration der Styrylgruppe

b) Ausgangsprodukt Chinol 11; bei Berechnung der Ausbeute ist Bildung des Phenols 14 berücksichtigt.

Die Ausbeuten zeigen, daß in der Reihe vom elektronenreichsten zum elektronenärmsten Diketon die Ausbeute an Bislactonen deutlich abnimmt, von 80 % auf 23 %. Demgegenüber nimmt die Ausbeute an monomeren Lactonen zu.

Da die Verzweigungsstelle in der Reaktionsfolge von den Diketonen zu den Lactonen auf der Stufe des Zwitterions liegen soll, muß die Produktverteilung von der Stabilität des Zwitterions abhängen.

Das durch die elektronenakzeptorische Cyano-Gruppe destabilisierte Zwitterion 66 geht bevorzugt intramolekular durch Substituenten-Wanderung in die Lactone 63 und 64 über, während das stabilere methoxysubstituierte Zwitterion 65 vor allem intermolekular zu Dimeren 57a bzw. 57b abreagiert⁺). Das ursprünglich bearbeitete System 3a liefert ein Reaktionsergebnis, das zwischen beiden Extremen liegt.



3a, 37, 38, 39, 45, $X = H$

16, 57, 65, $X = OMe$

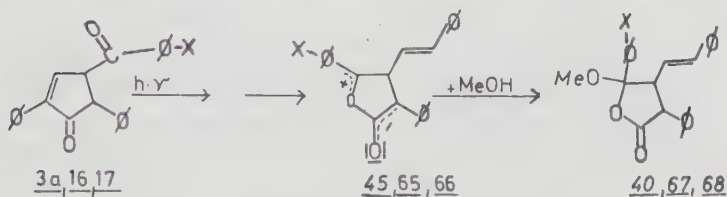
17, 62, 63, 64, 66, $X = CN$

+) Die Bildung des "Z,E-Dimeren" 57b bei dem methoxy-substituierten System ist nicht einsichtig.

3.3.4.2. Abfangversuche für Zwischenstufen

Zwitterionen

Die unterschiedliche Stabilität intermediär gebildeter Zwischenstufen zeigt sich auch in Abfangreaktionen. Während das Diketon 3a bei Belichtung in Methanol nahezu quantitativ ein einheitliches Methoxylacton bildet, werden beim entsprechenden p-Methoxy-phenyl-System 16 mehrere isomere Methoxylactone 67 gebildet, deren Konfiguration im einzelnen nicht geklärt werden konnte.



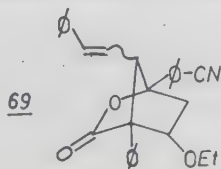
$X=H$: 3a, 45, 40

$X=OMe$: 16, 65, 67

$X=CN$: 17, 66, 68

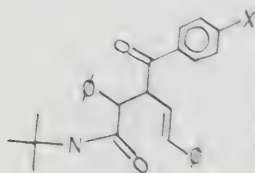
Das p-Cyan-phenyl-substituierte Cyclopentenon-Derivat 17 liefert bei der analogen Umsetzung (Belichtung bei Raumtemperatur in Gegenwart von Methanol) überhaupt kein Methoxylacton, sondern nur Lacton 63. Das sehr instabile Zwitterion 66 läßt sich jedoch bei $-78^{\circ}C$ zum entsprechenden Methoxylacton 68 abfangen.

Abfangversuche mit Vinylethylether (vgl. Abschnitt 3.3.1.1.) führen bei Belichtung des Cyan-substituierten Diketons 17 glatt zum erwarteten Addukt 69. Die Methoxy-substituierte Verbindung 16 reagierte unter denselben Bedingungen nicht. Dies steht im Einklang damit, daß das elektronenärmere Zwitterion leichter als das elektronenreichere von dem elektronenreichen Olefin abgefangen werden sollte.

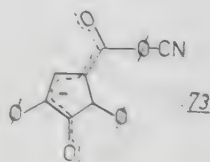


Acyketene

Die Direktbeobachtung von Acyketenen gelang weder bei Belichtung des Methoxy- noch des Cyano-substituierten Diketons 16 bzw. 17, gleichgültig, ob die Versuche in einem Glas bei -106°C oder bei -78°C ausgeführt wurden. Ebensovienig führten Abfangversuche mit *t*-Butylamin bei -78°C , die beim unsubstituierten Diketon 3a erfolgreich verliefen. (vgl. Abschnitt 3.3.2.) zu den entsprechenden Amiden 71 und 72.



46: X = H
71: X = OMe
72: X = CN



Das negative Ergebnis war für das Methoxy-substituierte Diketon 16 zu erwarten, da die Methoxygruppe den Übergang des Ketens zum Zwitterion fördern sollte. Überraschend war das Versagen der Abfangversuche hingegen beim cyano-substituierten System, wo diese intramolekulare Reaktion erschwert sein müßte. Leider steigt durch Cyan-Substitution die Acidität des Diketons 17 an, so daß es in Anwesenheit von Aminen besonders leicht in das entsprechende Enolat 73 übergeht⁺⁾ . Auf Grund der Enolat-Bildung erhält man nur Zersetzungsprodukte des Diketons und nicht mehr die für Arylcyclopentenone typische Photochemie.

⁺⁾ Diese Deprotonierung mit Aminen wirkte sich bereits bei Abfangversuchen ausgehend von 3a störend aus, vgl. Abschnitt 3.3.2.

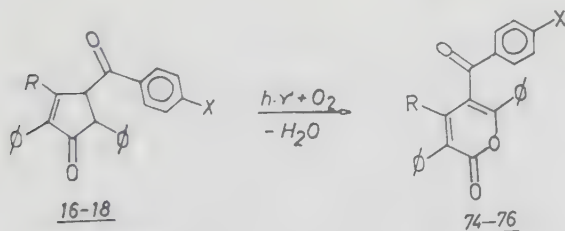
4. Photochemisch induzierte Umwandlungen von Aroyl-cyclopentenonen, die nicht zu Fünfring-Lactonen führen

4.1. Bildung von Pyronen

4.1.1. Reaktionsergebnisse

Bei Belichtung der Diketone 16, 17, 18 in sauerstoffhaltigen Reaktionsmedien (Methanol-Benzol-Gemischen) erhält man gut kristallisierende Produkte, die bei absolutem Ausschluß von Sauerstoff nicht anfallen⁺).

Es handelt sich bei diesen Verbindungen nicht um Isomerisierungsprodukte der Diketone; sie besitzen jeweils eine um 14 höhere Molmasse als diese. Hochauflösungs-Massenspektrometrie zeigt, daß sie ein Sauerstoffatom mehr und zwei Wasserstoffatome weniger als die entsprechenden Edukt-Diketone enthalten; die Annahme von Photooxidationsprodukten liegt daher nahe.



16, 74: X = OMe, R = H

17, 75: X = CN, R = H

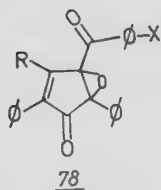
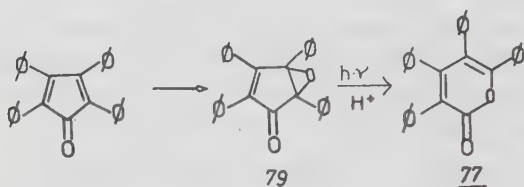
18, 76: X = H, R = ∅

Die ¹H-NMR-Spektren zeigen für diese Verbindungen nur Multipletts im Bereich der Phenylprotonen-Resonanz⁺⁺),

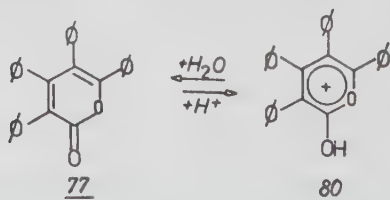
+) Ausgehend von Diketon 3a wird kein derartiges Produkt erhalten.

++) Das Vinylprotonen-Signal für 74 und 75 ist offenbar durch das Phenylprotonen-Multipllett verdeckt.

die IR-Spektren weisen jeweils zwei Carbonylbanden bei ca. 1720/cm und 1650-1670/cm auf. Die Formulierung dieser Substanzen als α -Pyrone wird durch Vergleich der UV-Daten mit denen des nach Literaturangaben⁴⁸⁻⁵⁰⁾ synthetisierten Tetraphenyl- α -Pyrons 77 gestützt⁺).



Es ist auszuschließen, daß die Oxidationsprodukte der Diketone an Stelle von Pyronen 74 - 76 als Epoxide 78 zu formulieren sind, für die sehr ähnliche spektroskopische Befunde resultieren könnten. Während nämlich entsprechende Epoxide, wie 79, bei kurzzeitiger Belichtung oder Säureeinwirkung glatt ins Pyron überführt werden⁵⁰⁾, sind die hier erhaltenen Verbindungen unter diesen Bedingungen stabil.



⁺) Die Pyrone 74 - 76 weisen übrigens dieselbe rötliche Färbung wie 77 auf, die durch geringe Mengen von Pyrylium-Betainen herrührt⁵¹⁾.

Wie das Pyron 77 kann man 74-76 in konz. Schwefelsäure zu stark fluoreszierenden Lösungen der entsprechenden Pyrylium-Kationen des Typs 80 umsetzen; die Pyrone können bei Aufarbeitung mit Wasser unzersetzt zurückgewonnen werden⁵¹⁾.

Am Beispiel des p-Methoxy-benzoyl-Pyrone 74 konnte das für 74-76 angegebene Substitutionsmuster mit Hilfe des ¹³C-NMR-Spektrums (Abb. 5) geklärt werden⁺); Zuordnungen waren zu treffen über das Off-Resonanz-Spektrum (Abb. 5) unter Zuhilfenahme der Literaturspektren von Cumarienen⁵²⁾ und 1-4-Pyrone⁵³⁾ sowie für den p-Methoxyaromaten durch Vergleichswerte über den Substituenten-Einfluß aus Tabellen⁵⁴⁾.

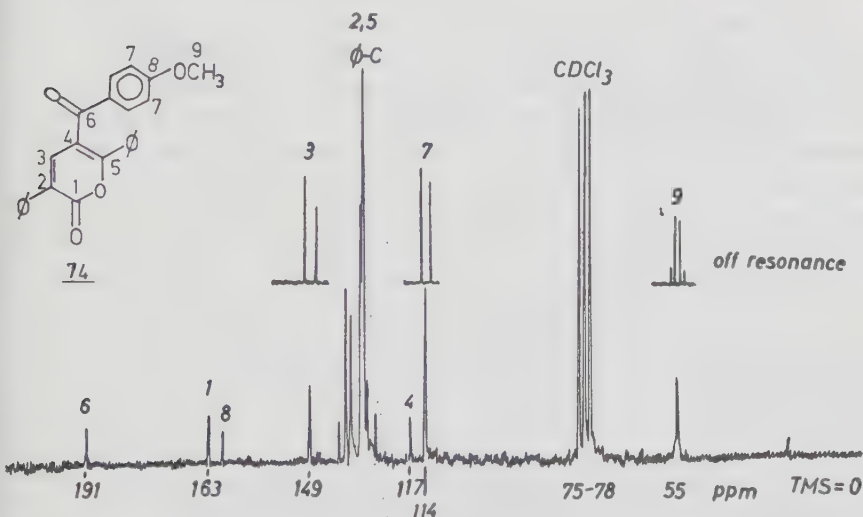
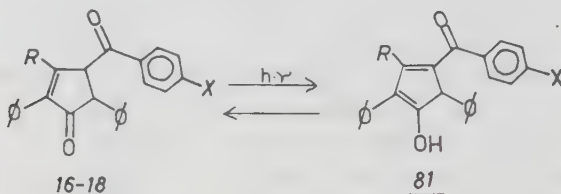


Abb. 5 ¹³C-NMR-Spektrum des Pyrons 74 mit Ausschnitt aus dem Off-resonance-Spektrum

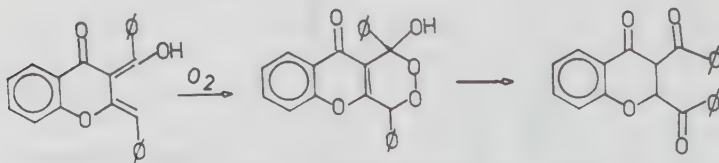
+) Den C-Atomen C-2 und C-5 konnten Signale im Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden, da sie den C-Atomen der peripheren Phenylkerne zu ähnlich sind.

4.1.2. Zum Bildungsmechanismus der Pyrone

Die photochemisch induzierte Bildung der Pyrone aus Diketonen 16-18 erfolgt unter Bedingungen (Anwesenheit dipolar protischer Lösungsmittel, z.B. Methanol), bei denen höhere Gleichgewichts-Konzentrationen an Enolen 81 in Lösung vorliegen⁺).

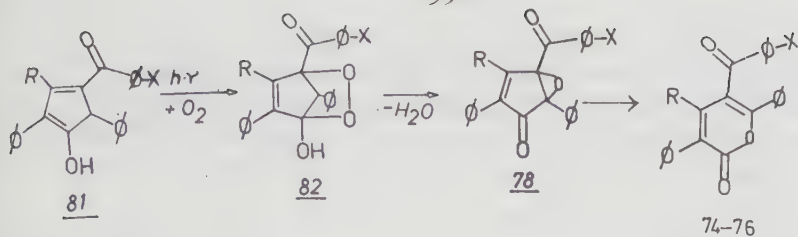


In Vergleichsversuchen war zu zeigen, daß Enole dieses Typs mit Luftsauerstoff unter sonst gleichen Bedingungen in einer Dunkelreaktion nicht in Pyrone übergehen. Photooxidationen von Dienolen (mit Hilfe von Sauerstoff) sind bekannt⁵⁵⁻⁵⁷). Die hierbei zunächst entstehenden cyclo-Peroxide waren meist nicht zu fassen, nur deren Folgeprodukte^{55,56}), z.B.:



Eine analoge Sauerstoffaddition an das Enol 81 könnte über Endoperoxid 82 zum Epoxid 78 führen. Für Epoxide dieses Typs ist die photochemische und thermische Umwandlung in Pyrone gesichert⁵⁸). Für die formale sigma-trope Sauerstoffwanderung beim Übergang derartiger Epoxide in Pyrone gibt es Literaturbeispiele⁵⁸). Bei den analogen carbocyclischen Bicyclen sind solche Umlagerungen bekannt und eindeutig belegt⁵⁹).

⁺) Zur Enolisierung der Diketone und zur Isolierung der Enole vgl. Anhang 5.2.



4.2. Ausweichreaktion des Tetraphenyldiketons 18 zu Phenanthrenderivaten

Das Tetraphenyldiketon 18 reagiert bei Belichtung in Benzol im Unterschied zu den entsprechenden triarylierten Diketonen nicht zu Lactonen, sondern liefert in hoher Ausbeute (84 %) ein Gemisch zweier Verbindungen 83a und 83b. Bei Belichtung in Methanol entsteht überwiegend 83b⁺⁾ .

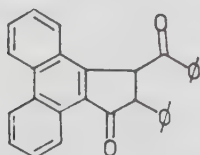
Tabelle 2 : Spektroskopische Daten von 18, 83a und 83b

	¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm] J [Hz]	IR (ν _{CO}) [cm ⁻¹]	UV (MeOH) λ _{max} (ε)
<u>18</u>	H _a 5.33 J=3 H _b 3.82 Ø-H 7.2-7.8	1705 1670	292 (12700) 242 (24000) 224 (24500)
<u>83a</u>	H _a 5.68 J=3 H _b 3.98 Ø-H 7.2-8.8	1695 1680	357 (2040) 312 (10300) 283 (13200) 249 (54700)
<u>83b</u>	H _a 6.18 J=8 H _b 4.54 Ø-H 7.0-9.3	1675 1700	359 (2230) 313 (9850) 281 (12080) 248 (44300)

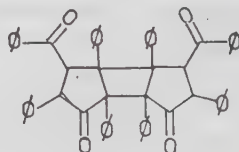
+) 83b als das schwererlösliche von beiden fällt in Methanol aus.

Wie Tabelle 2 zeigt, ist 83a vom Ausgangsdiketon 18 NMR- und IR-spektroskopisch kaum verschieden, und bei 83b könnte man aus dem IR- und NMR-Spektrum schließen, daß es sich um das cis-Isomere von 83a handelt. Es muß sich also um Verbindungen handeln, die dem Diketon sehr ähnlich sind.

Das Massenspektrum von 83a und 83b zeigt m/e 414 (M^+ des Tetraphenyldiketons 18) als höchsten Massenpeak, jedoch sind m/e 413 und 412 wesentlich intensiver als 414, was darauf schließen läßt, daß m/e 412 dem Molekülion entspricht. Dies und die Tatsache, daß die Signale des Phenylbereichs im 1H -NMR-Spektrum ungewöhnlich weit zu tiefem Feld verschoben sind⁶⁰⁾, macht wahrscheinlich, daß es sich bei 83a und 83b um cis-trans-isomere Phenanthrene handelt, die unter Dehydrierung aus 18 entstanden sein müssen.



83a trans, 83b cis



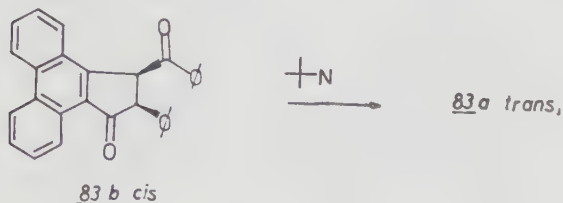
84

Die ebenfalls diskutierte Struktur 84, d.h. eines [2+2]-Dimeren des Diketons 18, kann ausgeschlossen werden, da für Verbindungen dieses Typs Carbonylabsorptionen im IR-Spektrum von 1720-1750/cm zu erwarten sind⁶¹⁾ und auch bei extremer Phenylhäufung in Cyclobutanen keine chemischen Verschiebungen der Phenylprotonensignale im 1H -NMR-Spektrum bis ca. 9 ppm auftreten⁶²⁾.

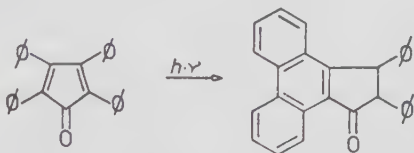
Endgültige Klarheit über die Phenanthrenstruktur erbringt das UV-Spektrum (Tabelle 2). Die hohen Intensitäten (ϵ ca. 50 000) und die Feinstruktur der Banden ist typisch für Phenanthrene⁶³⁾.

Ähnlich wie das Diketon 3b läßt sich das cis-Phenanthren 83b thermisch in das thermodynamisch stabilere trans-

Produkt überführen, jedoch sind hierbei - im Gegensatz zum Diketon, das schon bei der Dünnschichtchromatographie isomerisiert⁹⁾ - stärkere Basen erforderlich (z.B. t-Butylamin in Benzol).



Für die photochemische Bildung von Phenanthrenen aus arylierten Cyclopentenonen sind andere Beispiele bekannt^{64,65)}. So konnte I. Moritani⁶⁴⁾ bei Belichtung des Tetracyclons unter anderem ein zu 83a sehr ähnliches Phenanthren isolieren.



Die spektroskopischen Daten dieses Produktes stützen die Strukturzuordnung für 83a.

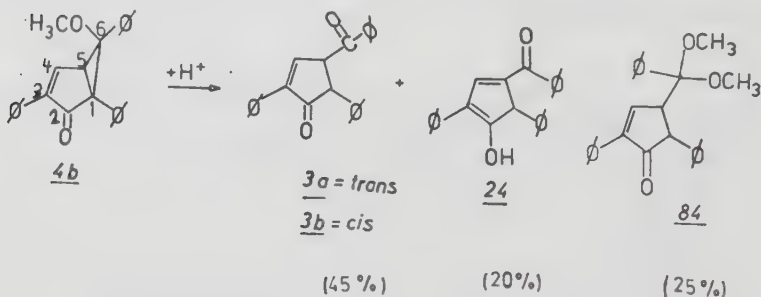
5. Anhang

5.1. Spaltung des 6-endo-Methoxy-bicyclohexenons 4b im sauren Medium

5.1.1. Reaktionsergebnisse

Das Benzylcyclopentenon 3a ist präparativ gut durch Umsetzung des 6-endo-Methoxy-bicyclohexenons 4b mit Perchlorsäure in Methanol zugänglich. Bei Wiederholung dieser Reaktion unter den von W. Seifert angewandten Bedingungen⁹⁾ wurden außer den bereits bekannten cis-

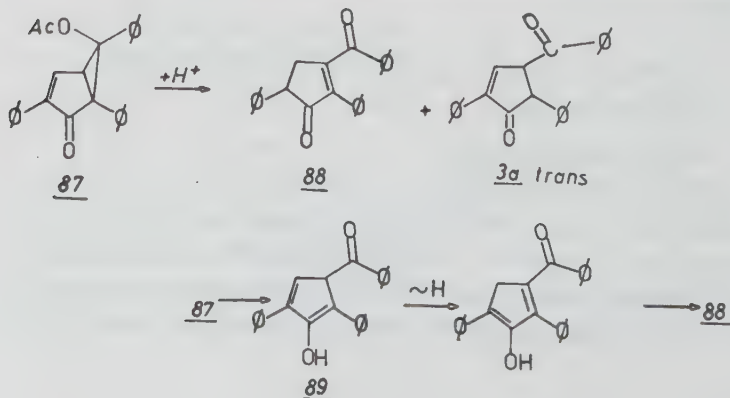
und trans-Diketonen 3b bzw. 3a zwei weitere, bisher nicht beobachtete Produkte, das Enol 24 und das Ketal 84, isoliert⁺⁾ .



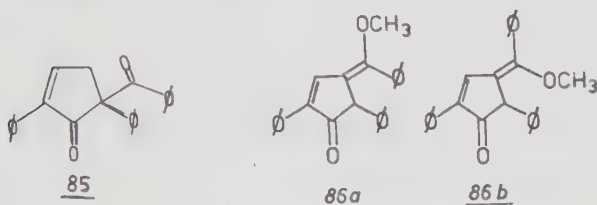
Alle erhaltenen Substanzen leiten sich ab durch Spaltung der C1-C6-Bindung des Bicyclus¹, Produkte einer C5-C6-Bindungslösung, z.B. 85, wurden nicht gefunden.

Führt man die Reaktion in Benzol mit p-Toluolsulfon-

+) Die bisher nicht untersuchte säure-katalysierte Spaltung des 6-endo-Acetats 87¹²⁾ erfolgt nicht wie bei 4b bereits bei Raumtemperatur (oder tieferer Temperatur), sondern erst beim Kochen am Rückfluß. Dabei resultiert außer dem Diketon 3a das von H.Eckhardt⁶⁷⁾ erhaltene 88 (Verhältnis 1:1). Letzteres kann man sich aus 89 durch [1.5] H-Shift und Ketonisierung entstanden denken.



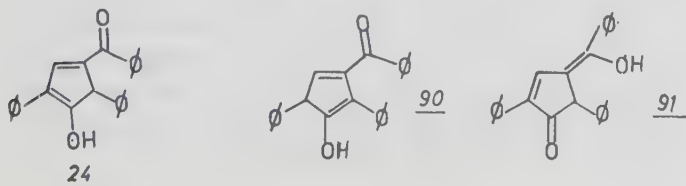
säure aus, so erhält man natürlich nicht das Ketal 84, sondern - neben den Diketonen 3a und 3b - die bereits von D.Lemmer⁶⁶⁾ isolierten Enolether 86a und 86b, die in geringen Mengen (ca. 5 %) auch bei saurer Spaltung in Methanol auftreten.



Enol 24

Das Enol 24 zeichnet sich in Substanz, in Lösung und auf der Dünnschichtplatte durch eine leuchtend gelbe Farbe aus und hat im UV-Spektrum ein langwelliges Maximum bei 462 nm ($\epsilon = 12\ 000$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein Signal für das Benzylproton bei 4.4 und eines für das Vinylproton bei 8.4 ppm beobachtbar. Beide sind Singulets. Das OH-Signal bei 5.5 ppm ist verbreitert und verschwindet beim Austausch mit D_2O . Es ist nur in der reinen Substanz eindeutig zu erkennen. Das IR-Spektrum zeigt eine recht langwellige Carbonylbande bei 1635/cm. In Tetrachlorkohlenstoff-Lösung erkennt man im IR-Spektrum zwei OH-Schwingungen bei 3515/cm und 3485/cm, die zwei verschiedenen phenylassozierten OH-Gruppen zugeordnet werden können.

Außer 24 könnten für das isolierte Enol grundsätzlich auch die Strukturen 90 und 91 in Frage kommen.

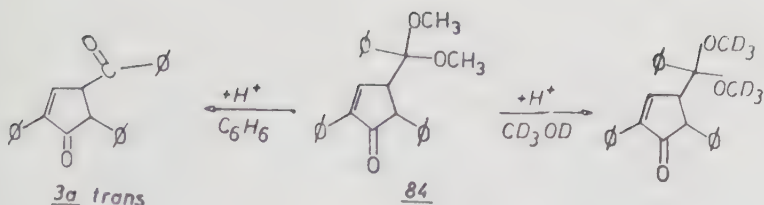


Struktur 90 ist leicht auszuschließen, da die Protonen in 90 im ^1H -NMR-Spektrum eine Kopplung zeigen sollten. Schwieriger ist es zwischen 91 und 24 zu unterscheiden. 91 sollte nur eine phenylasoziierte OH-Gruppe besitzen; (falls anstelle des Z-konfigurierten 91 dessen E-Diastereomer vorliegt, sollte eine freie OH-Gruppe bei ca. 3600/cm beobachtbar sein); außerdem läßt sich die Bildung von 24 zwanglos aus der Protonierung des Bicyclen-Carbonyl-Sauerstoffs erklären. Zudem fordert die Bildung der Pyrone durch Addition von Sauerstoff (vgl. Abschnitt 4.1.) Struktur 24.

Ketal 84

Das Ketal 84 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale für die diastereotopen Methoxygruppen bei 3.06 und 3.16 ppm; die chemischen Verschiebungen entsprechen den von D.Lemmer³⁷⁾ bei ähnlichen Ketalen beobachteten Werten. Die weiteren Signale 3.4 (Benzyl-H), 3.78 (tert. H) und 8.06 ppm (Vinyl-H) stützen das angegebene Substitutionsmuster; die Kopplungskonstanten (J jeweils 3 Hz) entsprechen den beim trans-Diketon 3a beobachteten Daten und erlauben die Zuordnung der trans-Struktur 84 für das Ketal. Im IR-Spektrum tritt die Carbonylabsorption bei 1710/cm auf; im Massenspektrum ist das Molekölion (m/e 384) nicht sichtbar, sondern als höchste Masse m/e 353 ($\text{M}^+ - \text{MeO}$).

In Benzol geht 84 in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure sehr leicht in das trans-Diketon 3a über; in methanolischer saurer Lösung ist das Ketal relativ stabil; daß unter derartigen Bedingungen jedoch Austausch der Methoxygruppen erfolgt, läßt sich zeigen, wenn man 84 in Methanol- d_4 (unter p-Toluolsulfonsäure-Zusatz) löst: beide Methoxygruppen werden innerhalb kurzer Zeit vollständig gegen CD_3O -Gruppen ausgetauscht. Eine Bevorzugung des Austauschs einer der beiden diastereotopen Methoxygruppen - wie sie von D.Lemmer³⁷⁾ gefunden wurde - ist nicht zu beobachten.

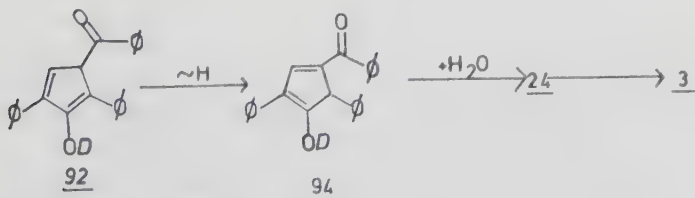


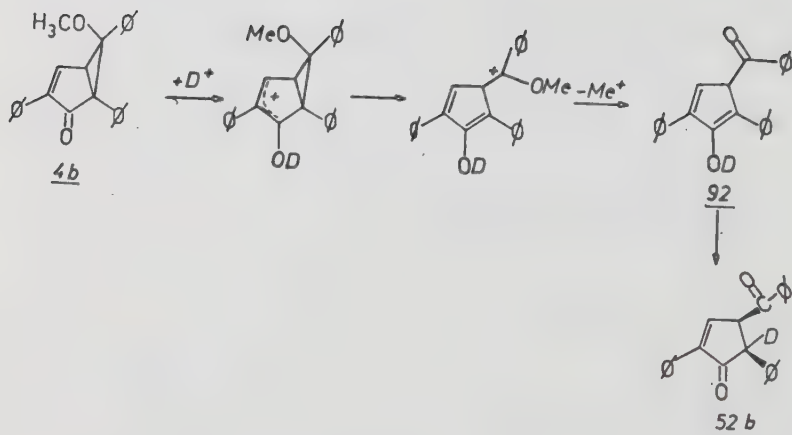
5.1.2. Deuterierung des Diketons

Führt man die saure Spaltung nach einer modifizierten Vorschrift in homogener Phase in Methanol- d_1 mit deuterierter Säure durch, so wird die 5-Position des Diketons selektiv deuteriert⁺). Eine Deuterierung der 4-Position erfolgt nicht.

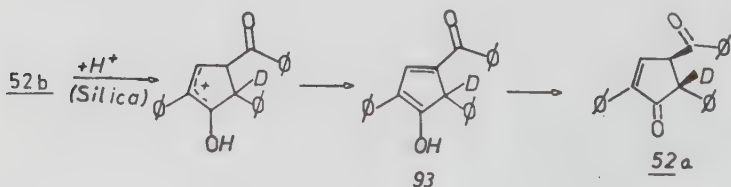
Wenn man annimmt, daß die saure Spaltung des Bicyclus' 4b mit der Protonierung der Carbonylfunktion beginnt, ist folgender Mechanismus wahrscheinlich:

+) Führt man die Deuterierung in einem Zweiphasensystem (Benzol/ D_2O , D_2SO_4) durch, so beträgt der Deuterierungsgrad 70 - 95 %. Auch hier wird die 4-Position jedoch nicht deuteriert. Der Grund für den Markierungsverlust ist nicht bekannt. Es wäre denkbar, daß 92 zum stabileren (zu 24 analogen) Enol 94 isomerisiert und bei der Aufarbeitung mit Wasser 94 die Markierung verliert.





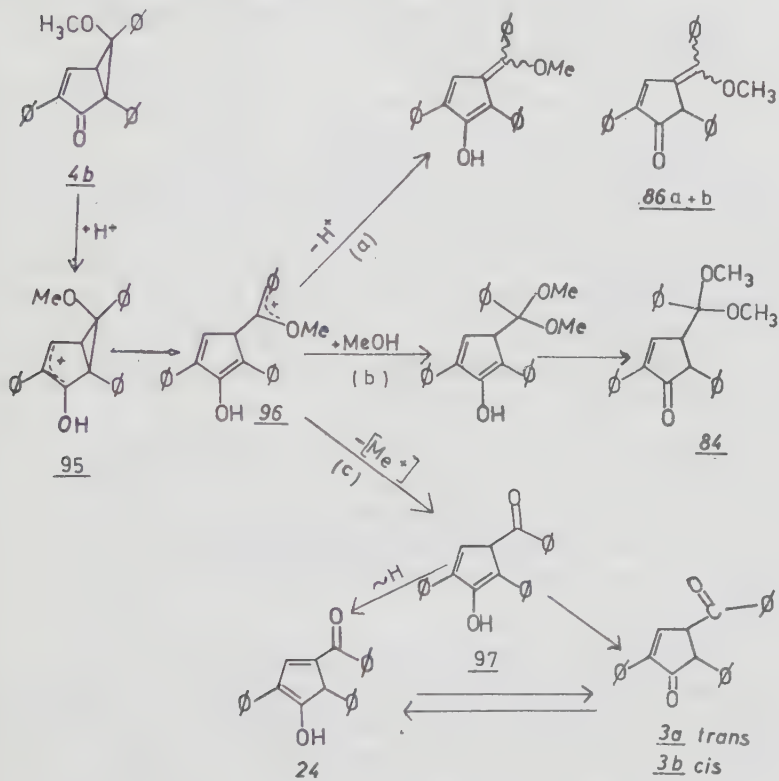
Das deuterierte cis-Diketon 52b kann durch Schmelzen oder Rühren mit Kieselgel in Benzol⁹⁾ ohne Markierungsverlust in das trans-Produkt 52a überführt werden⁺).



+) Die cis-trans-Isomerisierung der Diketone 52a,b bzw. 3a,b über das Enol 93 bzw. 24 wird durch folgendes Experiment bestätigt: Löst man das Enol 24 im NMR-Rohr in Deuteriochloroform/Methanol- d_4 1:1 und setzt etwas Lithiumchlorid zu, so bildet sich im Gleichgewicht in 4-Position deuteriertes Diketon 3a und 3b.

5.1.3. Zum Mechanismus der sauren Spaltung

Die in vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Ergebnisse für die saure Spaltung des Bicyclus 4b können durch folgenden Mechanismus erklärt werden:



Als Primärschritt der Reaktion kann die Protonierung der Carbonylfunktion von 4b angenommen werden. Das entstehende Hydroxy-allylkation 95 öffnet zum Kation 96, das die Verzweigungsstelle der Reaktion darstellt. Es kann entweder a) unter Abspaltung des tert. Protons in die Verbindungen 86a und 86b übergehen oder b) Methanol addieren zum Ketal 84 oder c) unter Entmethylierung das Enol 97 liefern. Das Enol 97 lagert dann zu den Diketonen 3a bzw. 3b um oder geht durch

H-Shift in das Enol 24 über. Die cis-trans-Isomerisierung der Diketone 3a und 3b erfolgt ebenfalls über das Enol 24.

5.2. Enolisierung als Nebenreaktion der photochemisch induzierten Diketon-Umwandlung

Enolisierung tritt unter den Bedingungen der photochemisch induzierten Umwandlungen immer dann ein, wenn die Oxa-di- π -methan-Umlagerung behindert ist⁺⁾ und/oder das Reaktionsmedium das Enol stabilisiert. Da das Keto-Enol-Gleichgewicht unter polar protischen Bedingungen zugunsten des Enols verschoben ist, findet man besonders starke Enolisierung (bis zu 40 %) in Methanol oder - noch besser - in Methanol/Lithiumchlorid; das Enol 24 und die Diketone 3a und 3b stehen dabei miteinander im Gleichgewicht.

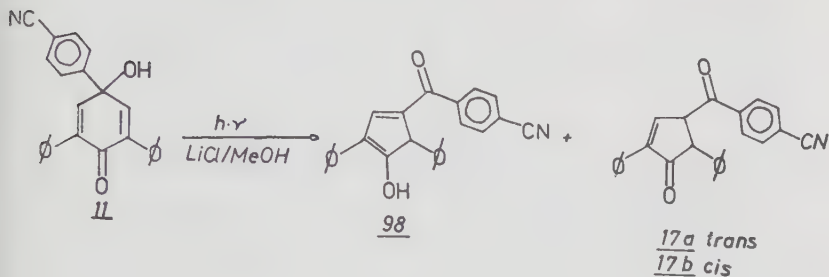
In Aceton/Lithiumbromid kann ohne Belichtung das Enol nicht nachgewiesen werden; photochemisch ist hingegen in diesem Medium ein Gleichgewicht zwischen Enol 24, cis-Diketons 3b und trans-Diketon 3a einstellbar, in dem wesentliche Mengen (ca. 30 %) des Enols 24 vorliegen.

Wie in Abschnitt 2.1. beschrieben, ist das p-Cyan-phenyl-substituierte Diketon 17 photochemisch so labil, daß es sich bei Belichtung des entsprechenden Chinols 11 in Benzol (oder Methanol) nicht anreichert, sondern sofort zu Lactonen weiterreagiert.

Die Umwandlung kann jedoch auf der Stufe des Diketon-Enol-Gleichgewichts festgehalten werden, wenn man die Belichtung des p-Chinols 11 in Anwesenheit von Methanol/Lithiumchlorid ausführt. Bei der Aufarbeitung

⁺⁾ Die photochemisch induzierte Oxa-di- π -methan-Umlagerung ist vor allem bei tiefen Temperaturen behindert; unter diesen Bedingungen bilden sich - besonders in Anwesenheit protischer Lösungsmittel - erhebliche Mengen Enol.

sind dann die cyan-phenyl-substituierten Diketone 17a bzw. 17b neben dem entsprechenden Enol 98 nachzuweisen. Die schichtchromatographische Auftrennung von 17a, 17b und 98 gelingt wegen der leicht erfolgenden Zersetzung der Substanzen allerdings nicht.

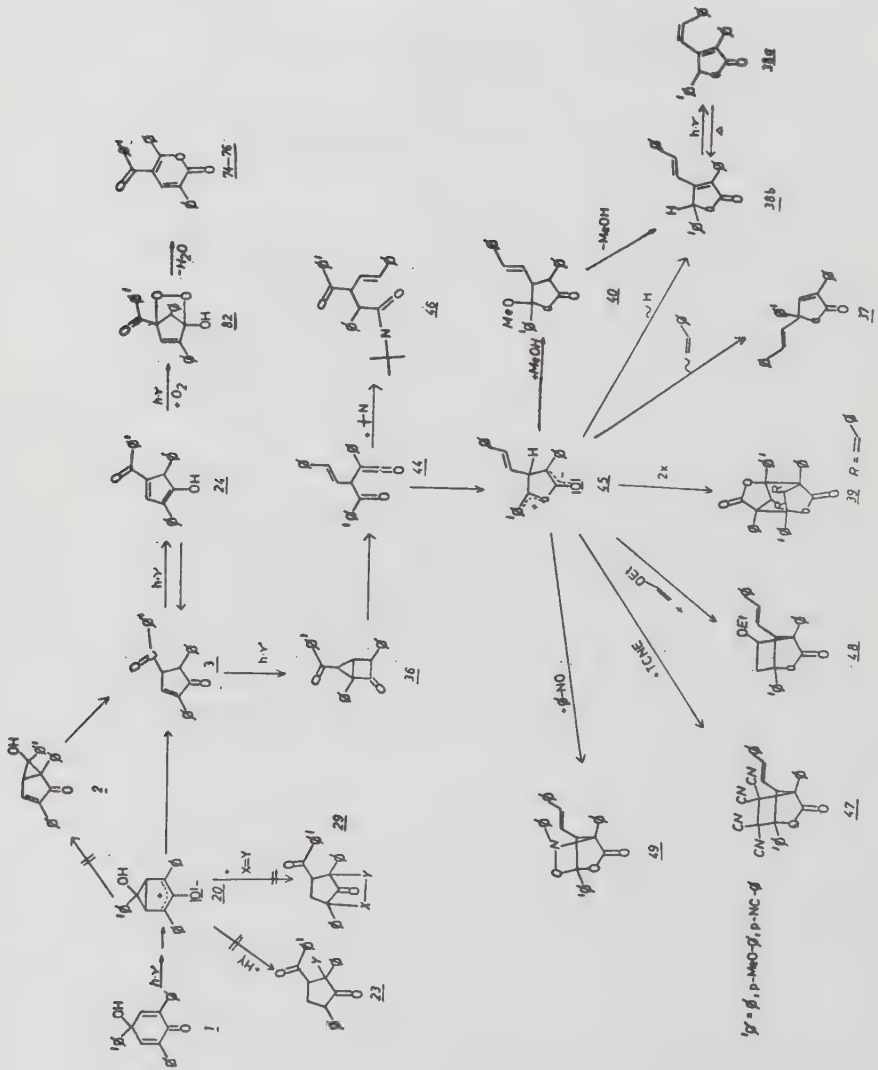


6. Zusammenfassung

1. Die Photochemie des 2.4.6-Triphenyl-p-chinols 1 wurde untersucht.
 - a. Ein in Analogie zur Photochemie der arylierten p-Chinolester und -ether erwarteter Hydroxybicyclus 2 konnte nicht nachgewiesen werden. Auch photochemische Folgeprodukte des Hydroxybicyclus' konnten nicht gefunden werden.
 - b. Lediglich die Diketone 3a und 3b waren als direkte Folgeprodukte des p-Chinols 1 zu isolieren.
 - c. Ein plausibler Mechanismus für die Photochemie des p-Chinols wurde aufgestellt, der den Hydroxybicyclus 2 nicht fordert.
 - d. Versuche, diesen Mechanismus durch Einführung eines p-Cyan-, p-Methoxy- und eines weiteren Phenylsubstituenten zu belegen, gelangen nicht.
 - e. Abfangversuche der postulierten Oxyallyl-Zwischenstufe 20 mit Nucleophilen, Elektrophilen und Olefinen waren ebenfalls erfolglos.
2. Die Photoreaktionen des Diketons wurden untersucht.
 - a. Als Folgeprodukte des Diketons 3 lassen sich die Lactone 37 und 38, das Bislacton 39 und - bei Belichtung in Methanol - das Methoxylacton 40 isolieren.
 - b. Für die Reaktion des Diketons 3 zu den Lactonen wurde ein Mechanismus postuliert, der Hausanion 36, Keten 44 und Zwitterion 45 als Zwischenstufen fordert.
 - c. Das Zwitterion 45 wurde durch Abfangreaktionen mit Methanol, Tetracyanoethylen, Vinylethylether und Nitrosobenzol gesichert.
 - d. Durch elektronendonatorische und -akzeptorische Substituenten konnte die Stabilität und Reaktivität des Zwitterions 45 wesentlich verändert werden, was durch die unterschiedliche Produktverteilung der Lactone und Abfangreaktionen zu zeigen war.

- e. Das Keten 44 konnte durch Reaktion mit t-Butylamin abgefangen werden. Seine Direktbeobachtung gelang nicht.
 - f. Für das Hausanion 36, das nicht beobachtet werden konnte, wurden einige Hinweise gefunden.
3. Verschiedene Abweichungen von der linearen Reaktionsfolge vom Diketon 3 zu den Lactonen 37, 38 und 39 wurden bei der photochemisch induzierten Umwandlung der Diketone vom Typ 3 beobachtet.
- a. Als wichtige Ausweichreaktion des Diketons konnte die Umwandlung zum Enol 24 ermittelt werden.
 - b. Als Photoprodukte der Enole des Typs 24 mit Sauerstoff wurden die Pyrone 74, 75 und 76 isoliert, ihre Struktur gesichert und ein Bildungsmechanismus postuliert.
 - c. Durch Belichtung des Tetraphenyldiketons 18 konnten die Phenanthrene 83a und 83b isoliert werden.
4. Die als Ausgangsstufe für Diketon 3 und d₁-Diketon 52 wichtige saure Spaltung des Methoxybicyclus 4b wurde untersucht. Sie führte neben den bereits bekannten Diketonen 3a und 3b zur Isolierung von Enol 24, Ketal 84 und weiteren Produkten. Es wurde ein Mechanismus postuliert, der alle auftretenden Produkte erklärt.

Abb. 6 : Schematische Übersicht über die Reaktionen der p-Chinole und Acylcyclopentenone



Experimenteller Teil

1. Vorbemerkung

IR-Spektren: Perkin Elmer 157 und 225

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, XL 100 und HA 100.

NMR-Daten sind als δ -Werte für TMS als interner Standard ($\delta = 0$) angegeben.

UV-Spektren: Beckman Acta 3, Lösungsmittel Methanol

Massenspektren: Atlas-CH-7-Spektrometer

C-H-N-Analysen wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie, Universität Marburg, durchgeführt.

Belichtungen erfolgten unter Stickstoff mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150 (150 W) durch Pyrex-Glas. Sie wurden bei 500 ml Volumen in der Photozwangsumwälzungsapparatur (O. Fritz, Hofheim) ausgeführt; bei 350 bzw. 250 ml Volumen erfolgten sie in einem intensiv gerührten zylindrischen Kolben, in den der Lampeneinsatz der obigen Apparatur ganz hineinragte.

Tieftemperatur-IR-Messungen erfolgten mit Hilfe der R II C - Tieftemperaturzelle VLT 2 in einer Calciumfluoridzelle. Diese Apparatur stellte uns Herr Prof. Dr. G. Maier, Marburg, zur Verfügung, wofür ihm an dieser Stelle gedankt sei.

Trennung und Reinigung von Substanzgemischen erfolgte durch präparative Schicht-Chromatographie. Als Trägersubstanz wurde nichtaktiviertes Kieselgel, Merck PF 254, verwendet. Als Fließmittel fanden Verwendung: Benzol sowie die Lösungsmittelgemische Benzol:Cyclohexan:Essigsäureethylester (5:5:2

oder 5:5:4). Die Platten- und Laufhöhe betrug 20 cm; Eluierung erfolgte mit Benzol-Aceton 80:20.

Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma Reichert, Wien, bestimmt. Der Schmelzpunkt des dimeren Lactons 12 wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. Haegele, Marburg, anhand von DTA bestimmt.

Darstellung der Ausgangsverbindungen:

4-Hydroxy-2,4,6-triphenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on 1 wurde nach H. Perst und K. Dimroth²⁰⁾, 4-Hydroxy-4-p-methoxyphenyl-2,6-diphenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on 10 wurde nach H. Thomas¹⁹⁾ dargestellt.

4-Hydroxy-4-p-cyanophenyl-2,6-diphenyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on 11 wurde aus 4-p-Cyanphenyl-2,6-diphenylphenol 14⁶⁹⁾ analog zu ²⁰⁾ dargestellt.

Ausbeute: 40 % Fp. 208-211°C (aus CCl₄).

C₂₅ H₁₇ N O₂ (363.4) Ber. C 82,60 H 4,72 N 3,86
Gef. C 83,12 H 4,53 N 3,67

MS m/e: 363 (M⁺)

IR (in Kbr): ν_{CO} 1640 und 1660 cm⁻¹ ν_{CN} 2190 cm⁻¹
 ν_{OH} 3380 cm⁻¹

NMR (in CDCl₃):

Vinyl-H 6.91 (s, 2)

Phenyl-H 7.2-7.8 (m, 14)

Hydroxyl-H 3.5 (s, sehr breit, Austausch mit D₂O)

Darstellung von 2,3,4,6-Tetraphenylphenol 15 (modifizierte Vorschrift nach P. Yates²¹⁾):

5.01 g Methylendesoxybenzoin und 5.01 g Dibenzylketon werden in 40 ml abs. Methanol gelöst und mit 25 ml heiß gesättigter Natriummethylatlösung versetzt.

Die Lösung wird am Rückfluß 4-5 Stunden gekocht, abgekühlt und mit 200 ml Wasser versetzt. Die Mischung wird dreimal mit 50 ml Methylenchlorid extrahiert und anschließend die Methylenchloridphase mit verd. HCl

und Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird i. Vak. eingedampft. Das verbleibende Rohprodukt (ca. 8 g) muß dunkelbraun und hochviskos sein und darf bei ca. 5°C nicht mehr fließen.

8 g dieses Produkts werden in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 15 g Brom in 100 ml CCl_4 versetzt. Die Lösung wird ca. 15 Min. am Rückfluß gekocht.

Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Brom mit wäßriger Natriumsulfitlösung entfernt, die Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Man engt i. Vak. auf ca. 10-15 ml ein und fällt Tetraphenylphenol mit Methanol aus bis der Niederschlag sehr schmierig wird. Nach mehrstündigem Stehen (am besten über Nacht) wird abgesaugt, und man erhält 2.5 g rohes Phenol. Umkristallisieren aus Methylenchlorid und Methanol ergibt ca. 2 g (20 %) reines Phenol 15.

Fp. 242-244°C (Lit. 244-245°C²¹). Aus der Mutterlauge lassen sich durch Auftrennen auf einer Säule (Aluminiumoxid, neutral; Fließmittelgemisch 5:5:2) noch einmal 0.5 g (5 %) Tetraphenylphenol 15 gewinnen.

4-Hydroxy-2.3.4.6-tetraphenyl-cyclohexa-2.5-dien-1-on 12;
Synthese aus Phenol 15 analog zur Darstellung von 1²⁰;
Ausbeute 60 %; Schmp. 192-194°C (aus CCl_4).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (414.5) Ber. C 86.93 H 5.43
Gef. C 86.66 H 4.89

MS: m/e: 414 (M⁺)

IR (in KBr): ν_{CO} 1655, 1630 cm^{-1}

ν_{OH} 3490 cm^{-1} (breit)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): OH 2.8 (s, 1, Austausch mit D_2O),

Vinyl- und Phenyl-H 7-8 (m, 21).

2. Belichtung der p-Chinole 1, 10, 11 und 12 und Isolierung der Produkte

2.1. p-Chinol 1

3.0 g (11.3 m Mol) p-Chinol 1 werden in 500 ml abs. Benzol gelöst und bei 10-15°C belichtet (3 Stunden). Die Lösung wird i. Vak. bis zu einem Volumen von ca. 8-10 ml eingedampft.

Nach einiger Zeit kristallisiert das Diketon 3a aus. Zur nahezu vollständigen Fällung setzt man tropfenweise Petrolether (Kp. 40-60°C) zu und fällt so lange, bis die kristalline Ausfällung "schmierig" zu werden beginnt. Das Diketon wird abgesaugt, Rohausbeute ca. 0.9 g (30 % d. Th.). Man kristallisiert durch Umlösen aus Chloroform/Methanol und erhält 0.7 g (23 % d. Th.) trans-4-Benzoyl-2.5-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on 3a, Schmp. 149-150°C (Lit. 150-1°C)^{6,8}.

Die Mutterlauge der Diketon-Abtrennung wird schichtchromatographisch aufgetrennt.

Die Zone mit dem Rf-Wert 0.8 (blau fluoreszierend bei 254 nm) wird abgenommen, mit Benzol:Aceton 80:20 eluiert und zur Trockene eingedampft. Es kristallisiert 2.4.6-Triphenyl-phenol 2 aus, Ausbeute ca. 150 mg (5 %), Schmp. 147°C (Lit. 149-50°C)⁶⁸.

Die Schicht Rf = 0.4 (tiefgelb mit tailing) wird wie oben beschrieben isoliert, eluiert und eingedampft. Sie besteht aus einer Mischung des Lactons 38a und des Diketons 3a. Durch Lösen in einer kleinen Menge Benzol und Fällung des Diketons 3a mit Petrolether lassen sich ca. 150 mg rohes Diketon 3a gewinnen. Dieses wird abgesaugt, die Mutterlauge i. Vak. zur Trockene eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Der Rückstand, ca. 300 mg (10 %), ist Lacton 38a (vgl. Abschnitt 3.2.1.2.), roh, verunreinigt durch etwas Diketon 3a und zusätzliche Folgeprodukte. Es gelingt nicht, das Lacton aus dieser Mischung zu kristallisieren.

Die sich an die tiefgelbe Schicht anschließende

Zone, $R_f = 0.5$, wird wie beschrieben gewonnen, eluiert und fast zur Trockene eingedampft. Bei Zusatz von einigen Tropfen Methanol kristallisiert in einigen Stunden das Lacton 37 aus (vgl. Abschnitt 3.2.1.1.), Rohausbeute 350 mg (12 %). Umkristallisieren aus Benzol-Petrolether ergibt 250 mg reines Lacton 37 (8 %).

Aus der Zone $R_f = 0.2$ lassen sich ca. 200 mg p-Chinol 1 zurückgewinnen.

2.2. p-Methoxyphenyl-chinol 10

200 mg (0.55 m Mol) Chinol 10 werden in 150 ml Benzol abs. bei ca. 5-10°C 50 Min. belichtet. Man engt i.Vak. auf 5-10 ml ein und saugt das ausgefallene Dimere 57a ab. Ausbeute 75 mg (38 %), Fp. 365°C, Beschreibung siehe Abschnitt 3.3.4.1.

Die Mutterlauge wird schichtchromatographisch aufgetrennt (Fließmittel Benzol). Aus der Zone $R_f = 0.6$ lassen sich 20 mg (12.5 %) 4-p-Methoxyphenyl-2.6-diphenylphenol 13¹⁹⁾ gewinnen. Die Zone $R_f 0.1$ enthält 55 mg Diketon 16 (27.5 %), Fp. 175-178°C (Lit.⁹⁾ 176-178°C).

2.3. Tetraphenylchinol 12

300 mg (0.72 mMol) Tetraphenyl-p-chinol 12 werden in 300 ml Benzol abs. gelöst. Nach Sättigung mit trockener Luft wird 2 Stunden bei 5-10°C belichtet. Der Ansatz wird i.Vak. eingedampft und schichtchromatographisch getrennt (Fließmittel Benzol).

Aus der blau fluoreszierenden Zone $R_f 0.5$ erhält man 25 mg Tetraphenylphenol 15 (8.3 %). Die Zone $R_f 0.4$ (gelb fluoreszierend) ergibt 30 mg (10 %) des Pyrons 76 (Fp. 180-182°C) (Vgl. Abschnitt 4.1.). Aus der Zone $R_f 0.3-0.1$ lassen sich 70 mg (22.5 %) Diketon 18, Fp. 189-192°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) gewinnen.

Wesentlich höhere Ausbeuten an Diketon 18 erhält man, wenn in obigem Ansatz die Lösung absolut sauerstofffrei

ist und nur 1 Stunde belichtet wird. Ausbeute 170 mg (57 %).

trans-4-Benzoyl-2.3.5-triphenyl-cyclopent-2-en-1-on 18
Schmp. 189-192°C (CH₂Cl₂/MeOH)

C ₃₀ H ₂₂ O ₂	(414.5)	Ber. C	86.93	H	5.43
		Gef. C	86.60	H	5.44

MS m/e: 414 (M⁺)

IR (in KBr): ν_{CO} konj. 1705/cm, ν_{CO} Benzoyl 1670/cm

¹H-NMR (CDCl₃): tert.-H 5.33 (d,1,J=3Hz), Benzyl-H 3.82 (d,1,J=3Hz), Phenyl-H 7.2-7.8 (m,20)

Belichtung des p-CN-p-Chinols 11 siehe Abschnitt 3.3.4.1.
Darstellung des p-CN-Diketons 17 siehe Anhang 5.2.

3. Photoprodukte der Acylcyclopentenone

3.1. Darstellung der photochemischen Folgeprodukte des Diketons 3a

500 mg (1.5 mmol) Diketon 3a werden in 500 ml abs. Benzol gelöst und 3,5 Stunden belichtet. Während der Belichtung fällt das unlösliche dimere Lacton 39 aus. Man dampft die Belichtungsmischung i.Vak. auf ca. 50 ml ein und saugt das dimere Lacton 39 ab, Rohausbeute ca. 250 mg. Nach Umkristallisation aus Dimethylformamid verbleiben ca. 200 mg reines Dimeres 39 (40 %).

Die Mutterlauge enthält eine Mischung der isomeren Lactone 37 und 38a in ungefähr gleichen Mengen und in relativ hoher Reinheit. Sie kann gut für Umsetzungen verwendet werden.

Schichtchromatographische Trennung (Rf Lacton 37: 0.5 und Lacton 38a: 0.4) ergibt ca. 80 mg (16 %) des rohen Lactons 37 und ca. 100 mg (20 %) des rohen Lactons 38a.

Das so gewonnene Lacton 38a ist nicht rein zu gewinnen und nicht kristallisierbar, da es z.T. auf der Platte zersetzt wird.

3.2. Strukturermittlung der Belichtungsprodukte

3.2.1. Lacton 37

4-Hydroxy-2.4-diphenyl-4-trans-styryl-but-2-en-säure-(1)-lacton 37,

Schmp. 129-130°C (aus Benzol/Petroether)

$C_{24}H_{18}O_2$ (338.4)	Ber.	C	85.18	H	5.36
	Gef.	C	85.29	H	5.22

MS: m/e 338 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} 1737/cm

1H -NMR (in $CDCl_3$): Styryl-H 6.7 (d, 1, $J=16$ Hz), und 6.5 (d, 1, $J=16$ Hz), Phenyl-H und Vinyl-H 7.2-8.0 (m, 16)

Spaltung des Lactons 37 mit Kaliumcyanid:

250 mg (0.75 m Mol) Lacton 37 werden in 20 ml abs. Methanol gelöst und unter Sauerstoffausschluß mit 300 mg (5 m Mol) Kaliumcyanid versetzt. Man läßt die Mischung 1.5 Stunden unter Stickstoff am Rückfluß sieden, kühlt ab und säuert vorsichtig mit 1N methanolischer Salzsäure an. Die freiwerdende Blausäure wird abgesaugt und die Reaktionsmischung mit ca. 20 ml Wasser verdünnt. Man setzt ca. 30 ml Chloroform zu, isoliert die Chloroformphase, wäscht diese mit Wasser neutral und dampft bis auf wenige Milliliter ein.

Die Mischung wird schichtchromatographisch aufgetrennt (Fließmittel Benzol) und die Zone R_f 0.1 isoliert und eluiert. Man erhält ca. 150 mg der Mischung der beiden Cyanocarbonsäure-Isomeren 41a und 41b als feste nicht-kristalline Masse. Schichtchromatographische Auftrennung gelingt nicht. Das Isomerenverhältnis 41a zu 41b ist ungefähr 3:2.

3Z,5E-3-Cyano-2.4.6-triphenyl-hexa-3.5-dien-1-säure 41a und

3E,5E-3-Cyano-2.4.6-triphenyl-hexa-3.5-dien-1-säure 41b

$C_{25}H_{19}O_2$ (365.4) Ber. C 82.19 H 5.20 N 3.84
Gef. C 82.12 H 5.20 N 3.71

MS: m/e 365 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} 1712, 1740/cm, ν_{CN} 2215/cm

1H -NMR ($CDCl_3$): 41a: Benzyl-H 4.4 (s, 1), Styryl-H 6.09 (d, 1, $J=16$ Hz), Carbonsäure-H 10.1 (s) tauscht mit D_2O aus, Phenyl-H und Styryl-H 7-7.8 (m); 41b: Benzyl-H 5.05 (s, 1, $J_1=1$ Hz), Styryl-H 6.31 ppm (d, 1, $J_1=1$, $J_2=16$ Hz), Carbonsäure-H 10.1 (s) tauscht mit D_2O aus, Phenyl-H und Styryl-H 7.0-7.8 (m).

3.2.2. Lacton 38

4-Hydroxy-2.3-diphenyl-3-cis-styryl-but-2-en-1-säure-lacton 38a

Schmp.: Substanz kristallisiert nicht

$C_{24}H_{18}O_2$ (338.4) Substanz nicht analysenrein zu erhalten

IR (in KBr): ν_{CO} 1745/cm

MS: m/e 338 (M^+)

1H -NMR (in $CDCl_3$): Benzyl-H 5.9 (s, 1, $J_1=1$ Hz), Styryl-H 6.27 (d, 1, $J_2=13$, $J_1=1$ Hz), Phenyl-H und Styryl-H 6.7-8.0 (m, 16).

Überführung des cis-Lactons 38a in das trans-Lacton 38b

200 mg (0.6 mmol) des unreinen Lactons 38a werden in ca. 15 ml Methanol abs. gelöst und die Lösung unter Stickstoff 3-4 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit ca. 20 ml Wasser und 30 ml Chloroform und trennt die Chloroformphase ab. Diese wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, i.Vak. eingedampft und schichtchromatographisch aufgetrennt. Aus der Zone R_f 0.4 erhält man ca. 70 mg (35 %) des Lactons 38b als blaßgelbe feste Masse, die jedoch - infolge der langsamen Zersetzung auf der Platte - nicht kristallisiert. Kristallines Produkt erhält man nach dem in

3.2.1.3. beschriebenen Verfahren.

4-Hydroxy-2.3-diphenyl-3-trans-styryl-but-2-en-1-säure-lacton 38b

Schmp. 168°C (aus Methanol/Wasser)

$C_{24}H_{18}O_2$ (338.4)	Ber.	C	85.18	H	5.36
	Gef.	C	84.86	H	5.25

IR (in KBr): ν_{CO} 1745/cm

MS: m/e 338 (M^+)

1H -NMR ($CDCl_3$): Benzyl-H 6.22 (s, 1), Styryl-H 6.67 (d, 1, $J=18$ Hz), Phenyl-H und Styryl-H 7.0-7.8 (m, 16)

Photochemische Isomerisierung von 38b:

20 mg des trans-Lactons 38b werden im NMR-Rohr in C_6D_6 gelöst und 40 Min. belichtet. Hierbei geht das trans-Produkt vollständig in das cis-Produkt 38a über.

3.2.3 Methoxylacton 40

500 mg (1.5 m Mol) Diketon 3a werden in 500 ml Methanol abs. suspendiert; das Diketon löst sich dabei nur teilweise. Die trübe Mischung wird 3.5 Stunden belichtet, wobei die Trübung während der ganzen Zeit erhalten bleibt. Man filtriert vom Unlöslichen ab und dampft die Lösung i.Vak. bis zu einem Volumen von ca. 5 ml ein. Aus der Lösung kristallisiert nach einiger Zeit das Methoxylacton 40 aus. Man erhält ca. 220 mg (44 %) des Rohprodukts. Lösen in der eben notwendigen Menge an Chloroform und Ausfällung mit Methanol ergibt ca. 150 mg (30 %) reines Methoxylacton 40.

Belichtet man das Diketon in homogener Phase (Benzol: Methanol 1:1), so erhält man 40 in ca. 90 % Ausbeute.

4-Methoxy-4-hydroxy-2.4-diphenyl-3-trans-styryl-butan-1-säure-lacton 40

Schmp. 144°C

$C_{25}H_{22}O_3$ (370.4) Ber. C 81.07 H 5.94
 Gef. C 80.54 H 5.75

MS: m/e 370 (M^+); IR (KBr): ν_{CO} 1780/cm

1H -NMR (in $CDCl_3$): Benzyl-H 4.8 (d, 1, $J_1=8$ Hz),
 tert. H 3.7 (dd, 1, $J_1=8$ Hz, $J_2=10$ Hz), Styryl-H (ring-
 benachbart) 5.2 (dd, 1, $J_2=10$, $J_3=16$ Hz), Styryl-H
 (phenylbenachbart) 5.93 (d, 1, $J_3=16$ Hz), Methoxy-H
 3.3 (s, 3), Phenyl-H 7-8 (m, 15)

Überführung von Methoxylacton 40 in Lacton 38b:

80 mg (0.22 m Mol) Methoxylacton 40 werden in 20 ml
 abs. Methanol suspendiert und unter Stickstoff mit
 100 mg (1.7 m Mol) Kaliumcyanid versetzt. Man kocht
 eine Stunde am Rückfluß, kühlt ab, säuert mit 1N
 methanolischer Salzläure an und saugt die Blausäure
 ab. Unter starkem Rühren wird die Mischung langsam mit
 Wasser versetzt, bis sich eine hellgelbe kristalline
 Ausfällung bildet. Diese wird abgesaugt und getrocknet.
 Man erhält ca. 60 mg (75 %) des Lactons 38b, vgl.
 Abschnitt 3.2.2.

H/D-Austausch am Methoxylacton 40:

15 mg (0.04 m Mol) Methoxylacton 40 werden in einem
 NMR-Röhrchen in $CDCl_3$ /Methanol- d_4 3:2 gelöst und die
 Lösung mit einer Spur deuterierter Mineralsäure ange-
 säuert. Man erwärmt auf ca. 50°C. Nach 1/2 Stunde ist
 das zum Carbonylsauerstoff α -ständige H vollständig
 gegen Deuterium ausgetauscht.

3.2.4. Dimeres Lacton 39

3.6-Dihydroxy-1.3.4.6-tetraphenyl-2.5-di-trans-styryl-
 cyclohexan-1.4-dicarbonsäure-dilacton(1 $\rightarrow$ 3,4 $\rightarrow$ 6) 39

Schmp. 365°C (aus Dimethylformamid)

$C_{48}H_{36}O_4$ (676.8) Ber. C 85.18 H 5.36
 Gef. C 85.26 H 5.28

MS: m/e 676 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} 1775/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in Dimethylformamid- d_7 , 150°C):

tert. H 4.86 ppm (d, 1, $J_1=8$ Hz), Styryl-H (ringbenachbart) 5.65 (dd, 1, $J_1=8$ Hz, $J_2=16$ Hz), Styryl-H (phenylbenachbart) 6.42 (d, 1, $J_2=16$ Hz), Phenyl-H 7.2-7.8 (m, 15)

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2) : tert. H 4.45 (d, 1, $J_1=9$ Hz), Styryl-H (ringbenachbart) 5.43 (dd, 1, $J_1=9$, $J_2=16$ Hz), Styryl-H (phenylbenachbart) 5.98 (d, 1, $J_2=16$ Hz) Phenyl-H 6.7 - 7.8 (m, 15)

3.3. Nachweis reaktiver Zwischenstufen

3.3.1. Abfangreaktionen für das Zwitterion 45

3.3.1.1. Zwitterionabfang nach Belichtung

150 mg (0.45 m Mol) Diketon 3a werden in 150 ml Benzol abs. gelöst und 20 Min. bei ca. 10°C belichtet. Sofort nach dem Abschalten der Lampe, d.h. innerhalb von 1-2 sec. werden 25 ml Methanol abs. eingerührt.

Nach dem Eindampfen der Lösung sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Lactone 37, 38a, 39 sowie das Methoxylacton 40 zu erkennen, wobei 40 ca. 20 % ausmacht.

3.3.1.2. Darstellung des Tetracyanethylen- Abfangprodukts 47

100 mg (0.3 m Mol) Diketon 3a und 130 mg (1 m Mol) Tetracyanethylen werden unter Sauerstoffausschluß in 250 ml Benzol abs. bei ca. 5°C 2 Stdn. belichtet. Man dampft i.Vak. ein und nimmt sofort mit möglichst wenig Chloroform (ca. 15 ml) auf. Hierbei bleibt das nicht umgesetzte Tetracyanethylen im Kolben zurück. Die filtrierte Chloroformphase wird i.Vak. auf ca. 2 ml eingengt. Dabei fällt das Produkt 47 langsam aus. Nach ca. 1 Stunde Stehen im Gefrierfach des Kühlschranks wird das Produkt abgesaugt. Ausbeute 30 mg. Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Tetrachlorkohlensstoff ergibt 20 mg (15 %) des reinen Produkts 47.

Schmp. 232-234°C.

Die Mutterlauge enthält neben etwas 47 mindestens 50 % unumgesetztes Diketon 3a.

4-Hydroxy-2.2.3.3-tetracyan-1.4-diphenyl-5-trans-styryl-cyclopentan-1-carbonsäure-lacton 47

$C_{30}H_{18}N_4O_2$ (466.50) Ber. C 77.24 H 3.89 N 12.01
Gef. C 76.34 H 3.65 N 11.93

IR (in KBr): ν_{CO} 1825/cm, ν_{CN} 2265/cm

MS: m/e 466 (M^+)

1H -NMR (in $CDCl_3$): Styryl-H, β , 6.91 (d, 1, $J=16$ Hz), Styryl-H, α , 5.61 (dd, 1, $J = 16$, $J = 8$ Hz), tert. H 4.52 (d, 1, $J=8$ Hz)

3.3.1.3. Darstellung der Vinylether-Abfangprodukte des Zwitterions

340 mg (1 m Mol) Diketon werden in 150 ml abs. Benzol und 90 ml abs. Vinylethylether gelöst. Die Mischung wird bei ca. 0°C 3 Stdn. belichtet. Nach dem Einrotieren wird dünn-schichtchromatographisch getrennt. Die gelb-rote Zone $R_f = 0.4$ ergibt nach Kristallisation mit Methanol und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Methanol 45 mg (ca. 13 %).

Aus der gelben Zone $R_f = 0.3$ erhält man bei gleicher Aufarbeitung 130 mg (ca. 38 %).

t-2-Ethoxy-c-4-hydroxy-1,t-4-diphenyl-c-5-(trans)-styryl-cyclopentan-r-1-carbonsäure-lacton(1 $\rightarrow$ 4) 48a

Schmp. 186-188°C (aus $CH_2Cl_2/MeOH$)

$C_{28}H_{26}O_3$ (416.4) Ber. C 81.87 H 6.33
Gef. C 81.90 H 6.51

MS: m/e 416 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} 1780/cm

1H -NMR (in $CDCl_3$): Styryl-H, β , (H_A) 6.47 (1d, $J_{AB}=16$ Hz), Styryl-H, α , (H_B) 5.87 (1dd, $J_{AB}=16$, $J_{BX}=8$ Hz), tert. H (H_X) 4.14 (1d, $J_{BX}=8$ Hz),

trans-H zu OEt (H_a) 2.80 (1 dd, $J_{ab}=14$, $J_{ax}=7$ Hz),
 cis-H zu OEt (H_b) 2.38 (1 dd, $J_{ab}=14$, $J_{bx}=3$ Hz),
 H OEt benachbart (H_x) 4.06 (1 dd, $J_{ax}=7$, $J_{bx}=3$ Hz),
 CH_3 von OEt 0.88 (3, t, $J=7$ Hz),
 CH_2 von OEt 3.12 (1, oct., $J_{CH_3}=7$, $J_{CH}=2$ Hz),
 2.74 (1, oct., $J_{CH_3}=7$, $J_{CH}=2$ Hz),
 Phenyl-H 7.0-7.9 (m, 15)

t-2-Ethoxy-c-4-hydroxy-1,t-4-diphenyl-t-5-(trans)-styryl-
 cyclopentan-r-1-carbonsäure-lacton(1→4) 48b

Schmp. 191-193°C (aus CH_2Cl_2 /MeOH)

$C_{28}H_{26}O_3$ (410.4) Ber. C 81.87 H 6.33
 Gef. C 81.47 H 6.41

MS: m/e 410 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} 1780/cm

1H -NMR (in $CDCl_3$): Styryl-H, β , (H_A) 6.23 (1, d, $J_{AB}=16$ Hz),
 Styryl-H, α , (H_B) 5.88 (1, dd, $J_{AB}=16$, $J_{BX}=8$ Hz),
 tert. H (H_X) 3.54 (1, d, $J_{BX}=8$ Hz),
 trans-H zu OEt (H_a) 2.26 (1, dd, $J_{ab}=14$, $J_{ax}=3$ Hz),
 cis-H zu OEt (H_b) 2.78 (1, dd, $J_{ab}=14$, $J_{bx}=8$ Hz),
 H OEt benachbart (H_x) 4.5 (1, dd, $J_{ax}=3$, $J_{bx}=8$ Hz),
 CH_3 von OEt 1.1 (3, t, $J=7$ Hz), CH_2 von OEt 3.4 (2, q, $J=7$ Hz), Phenyl-H 7.0-7.8 (m, 15)

Eu (FOD) $_3$ -Shift-Reagenz-Versuche 48a und 48b:

24.3 mg (0.058 m Mol) 48a bzw. 48b werden in einem
 NMR-Rohr nachgetrocknet und mit trockenem $CDCl_3$ ver-
 setzt. Unter Stickstoff gibt man dann die unten angege-
 benen Mengen des stark hygroskopischen Eu (FOD) $_3$
 hinzu, löst und vermischt das 1H -NMR-Spektrum.

Mengen Eu(FOD) $_3$ für 48a, mg (m Mol):

7.9 (0.007); 17.4 (0.017); 30.4 (0.028); 51.4 (0.048);
 79.3 (0.074)

Mengen Eu(FOD) $_3$ für 48b, mg (m Mol):

8.6 (0.008); 20.6 (0.019); 36.2 (0.034); 50.8 (0.047);
 72.5 (0.068).

3.3.1.4. Nitrosobenzol-Abfangprodukt 49

150 mg (0.45 m Mol) Diketon 3a und 107 mg (1 m Mol) frisch umkristallisiertes Nitrosobenzol werden in 150 ml Benzol gelöst und 90 Min. bei 5-10°C belichtet. Man engt i.Vak. bis auf ca. 2 ml ein; durch Zugabe von Petrolether fällt ein polymeres Produkt aus, das abfiltriert wird. Anschließend dampft man i.Vak. ein, nimmt in möglichst wenig Methylenchlorid auf und fällt mit Methanol. Man erhält 100 mg (50 %) rohes 49. Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch ergibt 90 mg (45 %) reines 49, Schmp. 136-139°C.

5-Hydroxy-2.3.5-triphenyl-4-trans-styryl-tetrahydroisoxazol-3-carbonsäurelacton(3→5) 49

Schmp. 136-139°C (aus CH₂Cl₂/MeOH)

C ₃₀ H ₂₃ O ₃ (445.5)	Ber.	C	80.87	H	5.20	N	3.14
	Gef.	C	80.80	H	5.04	N	3.32

MS: m/e 401 (M⁺ - CO₂) (6 %), 77 (100 %)

IR (in KBr): ν_{CO} 1805, 1795/cm

¹H-NMR (in CDCl₃): tert. H 4.15 (d, 1, J=9 Hz), Styryl-H (tert.-benachbart) 5.87 (dd, 1, J=16, J=9 Hz), Styryl-H (phenylbenachbart) 6.25 (d, 1, J=16 Hz)

3.3.1.5. Kreuzungsprodukt zweier Zwitterionen aus den Diketonen 3a und 16

150 mg (0.44 mMol) Diketon 3a und 162 mg (0.44 mMol) Diketon 16 werden in 150 ml Benzol abs. gelöst und bei ca. 10°C 2 Stdn. belichtet. Anschließend dampft man im Vakuum zur Trockene ein, nimmt in möglichst wenig Methylenchlorid auf und fällt mit Methanol.

Man erhält 160 mg der dimeren Lactone. Die Mischung wird schichtchromatographisch getrennt (Fließmittel Benzol:Chloroform = 3:2). Aus der Zone Rf=0.9 erhält man ca. 40 mg (13 %) dimeres Lacton 39, die Zone Rf=0.5 ergibt ca. 40 mg (13 %) dimeres Lacton 57a und die dazwischen liegende Zone Rf=0.7 enthält ca. 40 mg (13 %) des Kreuzungsprodukts 58, das aus Methylenchlorid-Methanol umgelöst wird.

3,6-Dihydroxy-3-p-methoxyphenyl-1.4.6-triphenyl-2.5-di-trans-styryl-cyclohexan-1.4-dicarbonsäure-dilacton (1→3), (4→6) 58

Schmp. 350°C subl. (aus Methylenchlorid/Methanol)

C₄₉H₃₈O₅ (706.8)

Ber. C 83.56 H 5.41

Gef. C 83.65 H 5.15

MS (m/e) : 368 (100 %) Molmasse 65, 338 (54 %) Molmasse 45

IR (in KBr): ν_{CO} 1780 und 1770/cm

¹H-NMR (in CD₂Cl₂): Styryl-H, β , (H_A) 6.03 (2,d, J_{AB}=16 Hz), Styryl-H, α , (H_B) 5.45 (1, dd, J_{AB}=16, J_{BX}=10 Hz), 5.43 (1, dd, J_{AB}=16, J_{BX}=10 Hz), tert. H (H_X) 4.45 (2,d, J_{BX}=10 Hz), CH₃-Gruppe 3.6 (3,s), Phenyl-H 6.5 - 7.8 (29,m)

3.3.2. Nachweis des Ketens 44

3.3.2.1. Darstellung des t-Butylamids 46

340 mg (1mMol) Diketon 3a werden in 250 ml abs. Toluol gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Man setzt 2,5 g (34 mMol) trockenes t-Butylamin zu. Hierbei verfärbt sich die Lösung gelb. Man belichtet 3 Stdn. und versetzt dann bei -78°C mit 50 ml 1 N methanolischer Salzsäure. Die Mischung wird dreimal mit 1 N Salzsäure ausgeschüttelt, neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei ca. 25°C i. Vak. eingedampft. Man trennt dünnstichtchromatographisch auf (Fließmittel Benzol). Die Zone $R_f = 0.1$ ergibt ca. 70 mg (20 %) des rohen t-Butylamids 46, das mit Methylenchlorid/Methanol kristallisiert. Ausbeute ca. 35 mg (10 %).

3-Benzoyl-2.5-diphenyl-trans-pent-4-en-säure-t-butylamid 46

Schmp.: 185-187 (aus Methylenchlorid/Methanol)

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (411.3) Ber. C 81.76 H 7.05 N 3.40

Gef. C 81.71 H 7.03 N 2.71

MS (m/e): 411 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} 1675/cm, ν_{NH} 3380/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): t-Butyl-H 1.21 (s,9), Benzyl-H 4.05 (d,1, $J=10$ Hz), tert H 4.88 (dd,1, $J=8$, $J=10$ Hz), Styryl-H, β , 6.16 (d,1, $J=16$ Hz) Styryl-H, α , 5.84 (dd, 1, $J = 16$, $J = 8$ Hz), NH-Proton 5.3 (s,1, verbreitert), Phenyl-H 7.0-8.1 (m,15)

3.3.2.2. Versuche zum Direktnachweis von Keten 44 und Hausanon 36 durch Tieftemperatur-IR-Spektroskopie

Die Versuche erfolgten mit einer gesättigten Lösung der Diketone 3a,16 und wegen der schlechten Zugänglichkeit des Diketons 17 mit p-Chinol 11 . Als Lösungs-

mittelgemisch diente Methyltetrahydrofuran: Tetrahydrofuran : Toluol : Ether im Verhältnis 10 : 5 : 1 : 2 ; belichtet wurde bei -78° und -196° mit einem 500 W Quecksilberhochdruckbrenner, dessen Licht durch Pyrex gefiltert und auf die Tieftemperatur-IR-Zelle fokussiert wurde; Belichtungsdauer 30 Min.. Das IR-Spektrum wurde bei der Belichtungstemperatur aufgenommen und unter Beobachtung der IR-Spektren anschließend langsam aufgetaut. In keinem der Fälle konnte das Hausanon 36 oder das Keten 44 beobachtet werden.

3.3.2.3. Versuche zum Ketenabfang nach Belichtung

150 mg Diketon 3a werden in 150 ml Toluol abs. gelöst und 20 Min bei -78°C belichtet. Sofort nach dem Abschalten der Lampe, d.h. innerhalb von 1-2 sec., werden 2 ml trockenes t-Butylamin eingerührt. Es wird wie bei der Darstellung des Amids 46 (Abschn. 3.3.2.1) beschrieben aufgearbeitet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist kein Amid 46 zu erkennen.

3.3.3. Versuche zum Hausanon-Nachweis

3.3.3.1. Belichtung des deuterierten Diketons 52 in Methanol

80 mg (0.25 mMol) d_1 -Diketon 52 werden in 150 ml Methanol abs. gelöst und 40 Min. bei Raumtemp. belichtet. Die Lösung wird eingedampft und das deuterierte Methoxylacton 55 mit Methanol kristallisiert. Ausb. 50 mg (ca. 60 %).

4-Methoxy-4-hydroxy-2.4-diphenyl-3-(2'-deuterio-trans-styryl)-butan-1-säure-lacton 55

Schmp. $142-144^{\circ}\text{C}$ (aus Methylenchlorid/Methanol)

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{D}$	(371.4)	Ber.	C 80.80	"H" 5.92
		Gef.	C 79.93	"H" 5.85 (D als H gerechnet)

MS m/e : 339 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$)

IR (in KBr) : ν_{CO} 1780, ν_{CD} 2235/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3) : Benzyl-H 4.8 (d, 1, $J=8\text{Hz}$), tert.-H 3.7 (dd, 1, $J=8$, $J=10\text{ Hz}$), Styryl-H 5.2 (d, 1, $J=10\text{ Hz}$ durch D-Kopplung verbreitert), Methyl-H 3.3 (s, 3), Phenyl-H 7-8 (m, 15)

Zum Direktnachweis des Hausanons 36 siehe Abschn. 3.3.2.1.; zur Belichtung des Tetraphenyldiketons 18 siehe Abschnitt 4.2 .

3.3.4. Elektronische Einflüsse auf die Zwischenstufen-Stabilität durch unterschiedlich arylsubst. Diketone

3.3.4.1. Belichtung des p-Methoxydiketons 16

250 mg (0.66 mMol) p-Methoxydiketon 16 werden in 250 ml Benzol abs. 2 Stdn. belichtet. Anschließend wird 1. Vak. eingedampft, mit wenig Chloroform aufgenommen und mit Methanol gefällt, wobei 130 mg (52 %) 57a ausfallen. Nach dem Abtrennen von 57a fällt man erneut mit Methanol und erhält 55 mg (22 %) 57b . Durch schichtchromatographische Trennung (Fließmittel Benzol) der Mutterlauge lassen sich aus der gelben Schicht $R_f = 0.1$ 20 mg Diketon 16 zurückgewinnen.

3.6-Dihydroxy-3.6-di-p-methoxyphenyl-1.4-diphenyl-2.5-di-trans-styryl-cyclohexan-1.4-dicarbonensäuredilacton (1 $\rightarrow$ 3), (4 $\rightarrow$ 6) 57a

Schmp. 360° (aus Methylenchlorid/Methanol)

$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (736.8)	Ber.	C	81.50	H	5.47
	Gef.	C	81.33	H	5.55

MS m/e : 368 ($\text{M}^+/2$)

IR (in KBr): ν_{CO} 1770/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2): Styryl-H, β , 6.03 (1,d, $J=16$ Hz), Styryl-H, α , 5.43 (1,dd, $J=16$, $J=9$ Hz), tert.-H 4.45 (1,d, $J=9$ Hz); CH_3 -H 3.56 (3,s), Phenyl H 6.5 - 7.8 (14,m)

3.6-Dihydroxy-3.6-di-p-methoxyphenyl-1.4-diphenyl-2-cis-styryl-5-trans-styryl-cyclohexan-1.4-dicarbon-säure-dilacton (1 $\rightarrow$ 3), (4 $\rightarrow$ 6) 57b

Schmp. 180°C , erstarrt erneut 2.Schmp. $247-251^\circ\text{C}$

$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{O}_6$ (736.8) Ber. C 81.50 H 5.47
Gef. C 81.27 H 5.49

MS m/e: 368 ($\text{M}^+/2$)

IR (in KBr): ν_{CO} 1780/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2): trans Teil: Styryl-H, β , 5.91 (d,1, $J=16$ Hz), Styryl-H, α , 5.41 (dd,1, $J=16$, $J=9$ Hz) tert.-H 4.3 (d,1, $J=9$ Hz), CH_3 3.56 (s,3);
cis-Teil: Styryl-H, β , 6.11 (d,1, $J=11$ Hz), Styryl-H, α , 5.94 (dd,1, $J=11$, $J=10.5$ Hz), tert.-H 5.2 (d,1, $J=10.5$ Hz), CH_3 3.65 (s,3); Phenyl H 6.5 - 7.8 (m,28)

3.3.4.2. Belichtung des p-Cyanphenyl-p-chinol 11

250 mg (0.69 m Mol) Chinol 11 werden in 150 ml Benzol bei 5-10°C 45 Min. belichtet. Anschließend wird die Lösung i. Vak. auf ca. 5-10 ml eingeeengt und das ausgefallene Lacton-Dimere 62 (40 mg, 16 %) abgesaugt. (Schmp. 370°C)

Die Mutterlauge wird schichtchromatographisch getrennt, Fließmittel 5:5:2. Aus der Zone Rf = 0.7 kristallisieren 20 mg (7.6 %) Phenol 14, Schmp. 176-179°C (Lit. 177-179°C). Die Zone Rf = 0.6 liefert 60 mg (24 %) des Lactons 63, Schmp. 216-218°C. Die anschließende Zone Rf = 0.5 enthält 30 mg (12 %) durch konj. Lacton 64 verunreinigtes Lacton 63. Aus der Schicht Rf = 0.4 lassen sich 50 mg (20 %) des Ausgangschinols 11 zurückgewinnen, während sich aus der Startzone noch einmal ca. 10 mg des Dimeren 62 isolieren lassen.

3.6-Dihydroxy-3.6-di-p-cyanophenyl-1.4-diphenyl-2.5-di-trans-styryl-cyclohexan-1.4-dicarbonsäure-dilacton(1→3, 4→6) 62

Schmp. 370°C

$C_{50}H_{34}N_2O_4$ (726.70) Ber. C 82.60 H 4.72 N 3.86
Gef. C 82.73 H 4.57 N 3.81

MS: m/e 363 ($M^+/2$)

IR (in KBr): ν_{CO} 1780, ν_{CN} 2220/cm

1H -NMR (in CD_2Cl_2): Styryl- β -H (H_A) 6.09 (d, 1, $J_{AB}=16$ Hz), Styryl- α -H (H_B) 5.42 (dd, 1, $J_{AB}=16$, $J_{BX}=10$ Hz), Tert. H (H_X) 4.50 (d, 1, $J_{BX}=10$ Hz), Phenyl-H 6.7-8.0 (m, 14)

4-Hydroxy-4-p-cyanophenyl-2-phenyl-4-E-styryl-but-2-en-1-säurelacton 63

Schmp. 216-218°C

$C_{25}H_{17}O_2$ (363.4) Ber. C 82.60 H 4.72 N 3.86
Gef. C 82.59 H 4.41 N 3.72

MS: m/e 363 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} 1760, ν_{CN} 2230/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): Styryl-H 6.51 (d, 1, $J=16$ Hz), 6.67 (d, 1, $J=16$ Hz), Vinyl-H und Phenyl-H 7.2-8.0 (m, 15)

3.3.4.3. Darstellung des bromierten Dimeren 60

550 mg (1.3 m Mol) Chinol 59⁴⁷⁾ werden 2.5 Stdn. in 250 ml Benzol abs. belichtet. Die Lösung wird auf ca. 10 ml i.Vak. eingeeengt und ausfallendes Dimeres 60 abgesaugt. Ausbeute 130 mg (24 %), Schmp. über 360°C aus Methylenchlorid/Methanol.

Die Mutterlauge enthält die zu 37 und 38 analogen monomeren Lactone im Verhältnis 1:1, jedoch können diese schichtchromatographisch nicht getrennt werden.

3.6-Dihydroxy-3.6-di-p-bromphenyl-1.4-diphenyl-2.5-di-trans-styryl-cyclohexan-1.4-dicarbonsäure-dilacton(1 $\rightarrow$ 3, 4 $\rightarrow$ 6) 60

Schmp. höher als 360°C

$\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Br}_2$ (834) Ber. C 69.06 H 4.07
Gef. C 69.19 H 4.00

MS: m/e 835 ($\text{M}^+ + 1$), 417-420 ($\text{M}^+/2$ Basispeaks)

IR (in KBr): ν_{CO} 1775/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2): tert. H (H_X) 4.42 (d, 2, $J_{\text{BX}}=9$ Hz), Styryl- β -H (H_B) 5.40 (dd, 2, $J_{\text{AB}}=16$, $J_{\text{BX}}=9$ Hz), Styryl- α -H (H_A) 6.04 (d, 2, $J_{\text{AB}}=16$ Hz), Phenyl-H 6.7-7.9 (m, 28)

3.3.4.4. Photoprodukte des Methoxydiketons 16 und des Cyanodiketons 17 mit Methanol und Vinyl-ethylether

Darstellung des p-Methoxy-methoxylactons 67

250 mg (0.6 m Mol) p-Methoxyphenyldiketon 16 werden unter Sauerstoffausschluß 7 Stdn. in 125 ml Methanol abs. und 125 ml Benzol abs. belichtet. Man dampft i.Vak. ein und trennt schichtchromatographisch (Fließmittel

5:5:2). Aus der Zone $R_f = 0.5$ erhält man durch Kristallisation mit Methylenchlorid/Methanol ein 1:1 Isomerengemisch zweier Methoxylactone, Ausbeute 120 mg (44 %). Die Auftrennung des Gemischs gelingt nicht.

4-Methoxy-4-hydroxy-4-p-methoxyphenyl-2-phenyl-3-(trans)-styryl-butan-1-säure-lacton 67

(Isomerengemisch 1:1)

Schmp. $165-172^{\circ}\text{C}$ (aus $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (400.45) Ber. C 78.02 H 5.99

Gef. C 77.71 H 6.20

MS: m/e 369 ($\text{M}^+ - \text{OMe}$)

IR (in KBr): ν_{CO} 1780/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): OCH_3 (Lacton) 3.24, 3.34, je (s, 3),
 OCH_3 (Aromat) 3.74, 3.85, je (s, 3),

ABMX-Spin-System des Grundkörpers teilweise verdeckt und überlagert, daher nicht sinnvoll interpretierbar.

Darstellung des Methoxylactons 68 aus p-Cyan-phenyl-p-chinol 11

200 mg (0.55 mmol) Chinol 11 werden in 125 ml Methanol abs. und 125 ml Toluol abs. gelöst und 3.75 Stdn. bei -78°C gelichtet. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft, mit möglichst wenig Methylenchlorid aufgenommen und mit Methanol gefällt, wobei 60 mg 68 (28 %) ausfallen. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol ergibt 50 mg (23 %) reines 68, Schmp. $192-194^{\circ}\text{C}$.

Die Mutterlauge enthält neben etwas unumgesetztem Diketon 17 noch zwei weitere Isomere von 68 in geringer Menge.

4-Methoxy-4-hydroxy-4-cyanphenyl-2-phenyl-3-(trans)-styryl-butan-1-säure-lacton(1-~~4~~) 68

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (395.5) Ber. C 79.50 H 5.32 N 3.54

Gef. C 78.72 H 5.04 N 3.31

MS: m/e 365 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$)

IR (in KBr): ν_{CO} 1790, ν_{CN} 2230/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): CH_3 3.24 (s, 3), tert. H (H_X) 3.73 (dd, 1, $J_{\text{xy}}=8$, $J_{\text{XB}}=11$ Hz), Benzyl-H (H_Y) 4.82 (d, $J_{\text{XY}}=8$ Hz), Styryl- α -H (H_B) 5.30 (dd, 1, $J_{\text{AB}}=16$, $J_{\text{BX}}=11$ Hz), Styryl- β -H (H_A) 5.84 (d, 1, $J_{\text{AB}}=16$ Hz), Phenyl-H 6.8-7.7 (m, 14).

Zwitterion-Abfangprodukt 69 (mit Vinylethylether)

80 mg (0.22 m Mol) p-Cyanphenyl-p-chinol 11 werden in ca. 50 ml Benzol abs. und 25 ml frisch dest. Vinylethylether gelöst und extern 1 Stde. mit 2 Lampen belichtet. Die Belichtungsmischung wird i. Vak. eingedampft und schichtchromatographisch getrennt (Lösungsmittelgemisch 5:5:2). Aus der Zone $R_f = 0.2$ (blau fluoresz.) erhält man 25 mg (31 %) des rohen Produkts 69, das mit Methanol kristallisiert. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol gibt 15 mg reines Isomeres von 69 (19 %). Die anderen Schichten enthalten weitere Isomere des Abfangprodukts, jedoch nur in geringer Menge.

2-Ethoxy-4-hydroxy-4-p-cyanphenyl-1-phenyl-5-(trans)-styryl-cyclopentan-1-carbonsäure-lacton(1 $\rightarrow$ 4) 69

Schmp. 185-186°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$)

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ (435.48)	Ber. C 79.98	H 5.74	N 3.21
	Gef. C 80.04	H 5.55	N 3.42

MS: m/e 435 (M^+).

IR (in KBr): ν_{CO} 1775, ν_{CN} 2230/cm

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): Styryl-H- β - (H_A) 6.23 (d, 1, $J_{\text{AB}}=16$ Hz), Styryl-H- α - (H_B) 5.82 (dd, 1, $J_{\text{AB}}=16$, $J_{\text{BX}}=8$ Hz), tert. H (H_X) 3.52 (d, 1, $J_{\text{BX}}=8$ Hz), trans-H zu OEt (H_a) 2.26 (dd, 1, $J_{\text{ab}}=14$, $J_{\text{bx}}=3$ Hz), cis-H zu OEt (H_b) 2.78 (dd, 1, $J_{\text{ab}}=14$, $J_{\text{bx}}=8$ Hz), H zu OEt benachb. (H_X) 4.5 (dd, 1, $J_{\text{ax}}=3$, $J_{\text{bx}}=8$ Hz), CH_3 1.12 (t, 3, $J=7$ Hz), CH_2 3.4 (q, 2, $J=7$ Hz), Phenyl-H 7.0-7.8 (m, 14).

4. Pyrone und Phenanthrene aus Diketonen

4.1. Darstellung der Pyrone 74 - 76

p-Methoxyphenyl-pyron 74

250 mg (0.68 m Mol) Diketon 16 werden in 150 ml Methanol und 100 ml Benzol gelöst. Man sättigt die Lösung mit Sauerstoff, belichtet 1 Stde. bei ca. 0°C, dampft i. Vak. ein, nimmt mit Methylenchlorid auf und fällt mit Methanol. Es fallen 75 mg (30 %) des Ausgangsdiketons 16 aus. Das Diketon wird abgesaugt, die Lösung erneut eingedampft und dann in Methanol aufgenommen. Nach einigen Stunden, am besten über Nacht, kristallisiert das p-Methoxyphenyl-pyron 74 aus. Ausbeute 100 mg (38.5 %) 74, die aus Methylenchlorid/Methanol umgelöst werden.

5-p-Methoxybenzoyl-3.6-diphenyl-1.2-pyron 74

Schmp. 180-184°C (aus Methylenchlorid/Methanol)

C₂₅H₁₈O₄ (382.4) Ber. C 78.52 H 4.74

Gef. C 78.39 H 4.83

MS: m/e 382 (M⁺)

IR (in KBr): ν_{CO} (Pyron) 1725, ν_{CO} (Benzoyl) 1650/cm

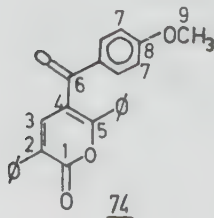
¹H-NMR (CDCl₃): OCH₃ 3.80 (s, 3), Vinyl- und Phenyl-H 6.7-8.0 ppm (m, 15).

UV (in Methanol) λ_{max} . (ε): 350 (sh 4750), 312 (10350), 242 (sh 8500) nm.

¹³C-NMR (CDCl₃): C1 163.6 (s), C3 140.3 (d, off res.)

C4 117.0 (s), C6 191.7 (s), C7 113.6 (d, 2, off res.)

C8 160.4 (s), C9 55.4 (q, off res.), C2, C5, Phenyl-C 125-133 (m).



p-Cyanphenyl-pyron 75

80 mg (0.22 m Mol) p-Chinol 11 werden in 75 ml Methanol abs. und 75 ml Toluol abs. gelöst. Man sättigt die Lösung mit Luft und belichtet 1.5 Stdn. bei -78°C . Die Lösung wird i. Vak. eingedampft, in möglichst wenig (1-2 ml) Methylenchlorid aufgenommen und mit Methanol gefällt. Es fallen ca. 40 mg des Pyrons 75 an. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Methanol verbleiben 35 mg (44 %) des reinen Pyrons 75, Schmp. $200-201^{\circ}\text{C}$.

5-p-Cyanbenzoyl-3.6-diphenyl-1.2-pyron 75

Schmp. $200-201^{\circ}\text{C}$ (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$)

$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (377.4) Ber. C 79.57 H 3.98 N 3.71
Gef. C 79.31 H 3.77 N 3.42

MS: m/e 377 (M^+) (hochauflösendes MS 377.1057)

IR (in KBr): ν_{CO} (Pyron) 1725, ν_{CO} (Benzoyl) 1660/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Phenyl- und Vinyl-H 6.8-8.2 ppm

UV (in Methanol): λ_{max} . (ϵ): 329 (17300), 244 (23600) nm.

Zur Darstellung des Pyrons 76 siehe Abschnitt 2.3.

5-Benzoyl-3.4.6-triphenyl-1.2-pyron 76

Schmp. $180-182^{\circ}\text{C}$ (aus Methylenchlorid/Methanol)

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (428.5) Ber. C 84.09 H 4.70
Gef. C 83.76 H 4.67

MS: m/e 428 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} (Pyron) 1725, ν_{CO} (Benzoyl) 1675/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Phenyl-H 6.8-7.8 (m)

UV (in CH_3OH): λ_{max} . (ϵ) 336 (5980), 250 (Sh 16450), 225 (22000) nm.

Pyryliumionen aus Pyronen 74 - 76

2 mg des Pyrons werden in 0.5 ml konz. H_2SO_4 gelöst. Es entsteht eine gelbe, stark fluoreszierende Lösung.

Durch Eingießen in 10 ml Wasser und Extraktion mit Methylenchlorid läßt sich das Pyron praktisch vollständig zurückgewinnen (DC-Kontrolle).

4.2. Phenanthrene 83a und 83b aus Tetraphenyldiketon 18 bzw. Tetraphenylchinol 12

Darstellung in Methanol:

250 mg (0.6 m Mol) Tetraphenyl-p-chinol 12 werden in 250 ml Methanol abs. gelöst und unter Sauerstoffausschluß 3 Stdn. mit 2 Lampen belichtet. Hierbei wird die Lösung zuerst gelb; später fällt ein weißer Niederschlag aus und die Lösung entfärbt sich. Man engt i. Vak. auf ca. 25 ml ein und filtriert ab. Der Rückstand ist das Phenanthren-Derivat 83b, 120 mg (48 %), Schmp. 216-220°C (aus Methylenchlorid/Methanol).

Weiteres Einengen der Lösung auf ca. 5-10 ml und erneute Kristallisation ergibt 20 mg (8 %) Tetraphenylphenol 15. Durch schichtchromatographische Auftrennung der Mutterlauge (Fließmittel Benzol) lassen sich noch einmal ($R_f=0.5$) 40 mg (18 %) 83b und aus der blau fluoresz. Zone $R_f=0.35$ 40 mg (18 %) des Phenanthrens 83a gewinnen.

Darstellung in Benzol:

50 mg (0.12 m Mol) Tetraphenyldiketon 18 werden in 50 ml Benzol unter Sauerstoffausschluß 75 Min. bzw. 3 Stdn. extern mit 2 Lampen belichtet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt unabhängig von der Belichtungszeit cis- und trans-Phenanthren 83b bzw. 83a im Verhältnis 1:1. Durch schichtchromatographische Trennung können diese isoliert werden.

9,10-(trans-1'Oxo-3'-benzoyl-2'-phenyl-propano)-phenanthren 83a

Schmp. 210-212°C (aus Methylenchlorid/Methanol)

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (4.12.5)	Ber. C 87.35 H 4.88
	Gef. C 87.24 H 4.80

MS: m/e 412 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} (konj.) 1695, ν_{CO} (Benzoyl) 1680/cm

1H -NMR ($CDCl_3$): tert. H 5.68 (d, 1, $J=3$ Hz), Benzyl-H 3.98 (d, 1, $J=3$ Hz), Phenyl-H 7.2-8.75 (m, 18)

UV (in Methanol): $\lambda_{max.}$ (ϵ): 357 (2040), 312 (10300), 283 (13200), sh 260 (41600), 249 nm (54700).

9,10-(cis-1'-Oxo-3'-benzoyl-2'-phenyl-propano)-phenanthren 83b

Schmp. 216-220°C (aus Methylenchlorid/Methanol)

$C_{30}H_{20}O_2$ (412.4) Ber. C 87.35 H 4.88

Gef. C 87.02 H 4.66

MS: m/e 412 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} (Benzoyl) 1675, ν_{CO} (konj.) 1700/cm

1H -NMR ($CDCl_3$): Benzyl-H 4.54 (d, 1, $J=8$ Hz), tert. H 6.18 (d, 1, $J=8$ Hz), Phenyl-H 7.04-9.3 (m, 18)

UV (in Methanol): $\lambda_{max.}$ (ϵ): 359 (2230), 313 (9580), 281 (12080), 260 (sh 37300), 248 nm (44300).

cis-trans-Isomerisierung der Phenanthrene:

50 mg (0.12 m Mol) 83b werden in 30 ml Benzol gelöst, mit 1.5 ml t-Butylamin versetzt und 90 Min. gerührt. Die Lösung wird im Scheidetrichter dreimal mit je 10 ml 1N Salzsäure ausgeschüttelt und neutral gewaschen. Nach Eindampfen i.Vak. und Kristallisieren mit Methylenchlorid/Methanol erhält man 45 mg (0.11 m Mol) (90 %) des reinen trans-Phenanthrens 83a, Schmp. 210-212°C.

5. Anhang

5.1. Saure Spaltung des 6-endo-Methoxybicyclohexenons 4b

Spaltung von 4b nach W. Seifert⁹⁾, Isolierung des Ketals 84:

450 mg (1.5 m Mol) Bicyclus 4b werden in 35 ml Benzol unter Erwärmen gelöst und unter Stickstoff in 15 Min.

zu einer Lösung von 1.5 ml Perchlorsäure (70%ig) in 50 ml Methanol bei Raumtemperatur unter Rühren zuge-
tropft. Man rührt noch 15 Min. nach, setzt 50 ml Wasser
und 100 ml Benzol zu, trennt die Phasen, extrahiert
noch zweimal mit je 40 ml Benzol, wäscht die vereinigten
Benzolphasen neutral, trocknet mit Natriumsulfat und
dampft i.Vak. bis zu einem Volumen von ca. 2-3 ml ein.
Unter Zusatz je eines Impfkristalls der Diketone 3a
und 3b fällt man unter Stickstoff mit Methanol bis die
Ausfällung schmierig wird. Man saugt die Diketone 3a
und 3b ab, engt i.Vak. ein, nimmt mit etwas Benzol auf
und fällt (unter Zusatz eines Impfkristalls) das
Enol 24 mit Petrolether, ebenfalls unter Stickstoff.
Die Mutterlauge besteht aus dem Ketal 84, welches nicht
kristallisiert und nicht analysenrein zu erhalten ist.
Ausbeute rohes Ketal 84 ca. 140 mg (ca. 25 %); Diketone
3a und 3b zusammen ca. 45 %; Enol ca. 20 %.

Dimethylketal des trans-4-Benzoyl-2.5-diphenyl-cyclo-
pent-2-en-1-on 84

$C_{26}H_{24}O_3$ (384.5)

MS: m/e 353 ($M^+ - OCH_3$)

IR (in KBr): ν_{CO} 1710/cm

1H -NMR (in $CDCl_3$): Vinyl-H 8.06 (d, 1, $J=3$ Hz), Benzyl-H
3.4 (d, 1, $J=3$ Hz), tert. H 3.78 (t, 1, $J=3$ Hz),
 OCH_3 -H 3.06 (s, 3), 3.16 (s, 3), Phenyl-H 7-7.8 (m, 15).

Überführung des Ketals 84 in das Diketon 3a

50 mg des Ketals 84 werden in 50 ml Benzol unter Zusatz
von 200 mg p-Toluolsulfonsäure gelöst und 80 Min.
bei Raumtemperatur gerührt. Durch dreimaliges Ausschüt-
teln mit Wasser wird die p-Toluolsulfonsäure entfernt.
Die benzolische Phase wird i.Vak. eingedampft. Sie
enthält praktisch nur Diketon 3a, Schmp. 149-151°C.

Austausch der Methoxygruppen gegen d_3 -Methoxygruppen
ca. 30 mg des Ketals 84 werden in einem NMR-Rohr in

einem Gemisch aus CDCl_3 und d_4 -Methanol (2:1) gelöst. Nach Zusatz von einem Kristall p-Toluolsulfonsäure tauschen die Methoxygruppen innerhalb von 75 Min. praktisch vollständig gegen d_3 -Methoxygruppen aus.

Saure Spaltung von 4b mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol 100 mg (0.3 m Mol) endo-Methoxybicyclus 4b werden in 50 ml Benzol gelöst und nach Zusatz von 0.5 g p-Toluolsulfonsäure 3 Stdn. gerührt. Durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser wird die p-Toluolsulfonsäure abgetrennt. Die neutrale, trockene Benzolphase wird i.Vak. eingedampft. Sie enthält (nach ^1H -NMR-Spektrum) cis- und trans-Diketon 3b und 3a im Verhältnis 1:1, sowie die Verbindungen 86a und 86b im Verhältnis 3:1.

Schichtchromatographische Auftrennung (Fließmittel Benzol) ergibt 50 mg (55 %) Diketon 3a, Schmp. 149-150°C (Lit.⁹⁾ 150-151°C), 15 mg (15 %) 86a⁶⁶⁾ und 10 mg 86b⁶⁶⁾.

Saure Spaltung des endo-Acetoxy-Bicyclus 87¹²⁾

200 mg (0.52 m Mol) 87 werden in 60 ml Methanol und 10 ml Benzol gelöst und mit 3 ml HClO_4 versetzt. Man kocht 1/2 Stde. am Rückfluß, versetzt nach dem Abkühlen mit 50 ml Benzol und schüttelt die Perchlorsäure mit Wasser aus. Die Benzolphase wird i.Vak. eingedampft und schichtchromatographisch (Fließmittel Benzol) getrennt. Die Zone mit $R_f=0.5$ ergibt 60 mg (26 %) 88⁶⁷⁾. Aus der Zone $R_f=0.4$ erhält man 60 mg (26%) 3a, Schmp. 149-151°C (Lit.⁹⁾ 150-151°C).

5.1.1. d_1 -Diketon 52 aus Methoxy-bicyclohexenon 4b

In eine Mischung aus 0.5 ml D_2SO_4 , 5 ml Methanol- d_1 , 0.5 ml D_2O und 10 ml Benzol abs. werden unter intensivem Rühren im Verlauf von 1 Stde. 300 mg (0.83 m Mol) 4b in 50 ml Benzol abs. zugetropft. Man rührt noch 1/2 Stde. nach, trennt die wäßrige Phase ab, wäscht die Benzolphase neutral, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein.

Man nimmt in möglichst wenig Methylenchlorid auf und fällt mit Methanol das Diketon 52b aus. Ausbeute 140 mg (50 %) cis-5-Deuterio-diketon 52b. Durch kurzzeitiges Schmelzen in Substanz kann das cis-Diketon 52b praktisch quantitativ in das trans-5-Deuterio-diketon 52a überführt werden. Auch durch Rühren mit Kieselgel (Akt.-Stufe I) in Benzol-Lösung ist eine Isomerisierung ohne Markierungsverlust möglich.

trans-4-Benzoyl-2.5-diphenyl-5-deuterio-cyclopent-
2-en-1-on 52a

Schmp. 147-150°C (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$)

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{D}$ (339.4) Ber. C 84.95 "H" 5.34

Gef. C 84.56 "H" 5.34 (D als H gerechnet)

MS: m/e 339 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} (Benzoyl) 1683, ν_{CO} (konj.) 1699/cm

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): tert. H 4.8 (d, 1, $J=3$ Hz), Vinyl-H und Phenyl-H 7-8 (m, 16).

cis-4-Benzoyl-2.5-diphenyl-5-deuterio-cyclopent-
2-en-1-on 52b

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): tert. H 5.1 (d, 1, $J=3$ Hz), Vinyl-H 8.1 (d, 1, $J=3$ Hz), Phenyl-H 6.7-8 (m, 15).

5.2. Enolisierung der Diketone

5.2.1. Darstellung des Enols 24 aus Diketon 3a bzw. Chinol 1

In einer Lösung von 6.0 g Lithiumchlorid in 500 ml abs. Methanol werden 1.5 g (0.45 m Mol) p-Chinol 1 gelöst und 4 Stdn. bei 5-10°C belichtet. Hierbei färbt sich die Lösung tiefgelb. Die Mischung wird mit 300 ml Wasser verdünnt und im Scheidetrichter zweimal mit je 150 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. bis zu einem Volumen von ca. 5 ml eingeeengt. Bei Verdünnen mit Methanol fallen 400 mg trans-Diketon 3a aus. Dieses wird abgesaugt und die Lösung zur Trockene eingedampft.

Man löst den Rückstand in ca. 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und läßt über Nacht bei ca. -20°C kristallisieren. Es fallen ca. 400 mg Enol 24 an, die aus Methylenchlorid/Tetrachlorkohlenstoff umgelöst werden. Ausbeute: 300 mg (20 %) Enol 24.

Etwa die gleiche Menge Enol 24 kann man erhalten, wenn man statt p-Chinol 1 Diketon 3a wie oben belichtet.

4-Benzoyl-2.5-diphenyl-cyclopenta-1.3-dien-1-ol 24

Schmp. $118-120^{\circ}\text{C}$, unscharf, wird wieder fest, erneut schmelzend bei 150°C

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (338.4) Ber. C 85.18 H 5.36
 Gef. C 83.94 H 5.13

MS: m/e 338 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} 1635/ cm^{-1} .

(in CCl_4 , gesättigte Lösung) ν_{OH} 3515, 3485/ cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Benzyl-H 4.4 (s, 1), Vinyl-H 8.4 (s, 1), Phenyl-H 7-8 (m, 15), OH 5.5 (s, 1 tauscht mit D_2O aus).

UV (in Ethanol): λ_{max} (ϵ): 250 (11230), 350 (sh 8480), 388 (9920), 462 nm (12000).

Überführung des Enols 24 in Diketon 3a und 3b

160 mg (0.5 m Mol) 24 werden in 50 ml Methanol gelöst und unter Stickstoff mit 1.5 ml Anilin versetzt. Man rührt 1 Stde. bei Raumtemperatur, versetzt mit 50 ml Benzol und entfernt das Anilin durch dreimaliges Ausschütteln mit 50 ml 1N Salzsäure. Die neutralgewaschene und getrocknete Benzolphase wird i.Vak. eingedampft. Sie enthält neben ca. 30 % unumgesetztem Enol nur cis- und trans-Diketon 3a bzw. 3b im Verhältnis 1:2.

Photochemisch induzierte cis-trans-Isomerisierung und Enolisierung des Diketons 3a

160 mg (0.5 m Mol) trans-Diketon 3a und 5 g. trockenes Lithiumbromid werden in 150 ml Aceton abs. gelöst und 3 Stdn. belichtet. Man arbeitet wie oben beschrieben auf.

Die Mischung enthält trans-Diketon 3a, cis-Diketon 3b und Enol 24 im Verhältnis 12:4:3.

Thermische cis-trans-Isomerisierung und Enolisierung des Diketons 3a

50 mg (0.2 m Mol) Diketon 3a werden in 50 ml Methanol abs. gelöst und mit 600 mg Lithiumchlorid versetzt. Man rührt 2 Stdn. unter Sauerstoffausschluß und arbeitet wie oben auf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt trans- und cis-Diketon 3a bzw. 3b sowie Enol 24 im Verhältnis 1:0,3:0,7.

5.2.2. Darstellung von p-Cyanphenyl-Diketon 17

250 mg p-Chinol 11 und 1.5 g Lithiumchlorid werden in 250 ml Methanol abs. gelöst und 80 Min. bei ca. 0°C belichtet. Anschließend wird mit 500 ml Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die Methylenchloridphase wird neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft.

Der Rückstand enthält cis-Diketon 17b, trans-Diketon 17a und Enol 98 ungefähr im Verhältnis 1:1:1. Isolierung der Produkte gelingt nicht, da sich die sehr empfindlichen Produkte auch bei völligem Lichtausschluß rasch zersetzen.

trans-4-p-Cyanbenzoyl-2.5-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on 17a

$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (363.4)

MS: m/e 363 (M^+)

IR (in KBr): ν_{CO} (konj.) 1715, (Benzoyl) 1690/cm

^1H -NMR (CDCl_3): tert. H 4.8 (t, 1, $J=3$ Hz), Benzyl-H 4.1 (d, 1, $J=3$ Hz), Vinyl-H 8.1 (d, 1, $J=3$ Hz).

cis-4-p-Cyanbenzoyl-2.5-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on 17b

^1H -NMR (CDCl_3): tert. H 5.03 (dd, $J=3$, $J=8$ Hz), Benzyl-H 4.17 (d, 1, $J=8$ Hz), Vinyl-H 8.1 (d, 1, $J=3$ Hz).

4-p-Cyanbenzoyl-2.5-diphenyl-cyclopenta-1.3-dien-1-ol 98

^1H -NMR (CDCl_3): Benzyl-H 4.34 (s, 1), Vinyl-H 8.16 (s, 1).

Literaturverzeichnis

1. H.E. Zimmerman, Angew. Chem. 81, 45 (1969);
Angew. Chem. Intern. Ed. English 8, 1 (1969).
2. H.E. Zimmerman, D. Döpp, P.S. Huyffer, J. Amer.
Chem. Soc. 88, 5352 (1966).
H.E. Zimmerman, D.S. Crumine, ebenda, 90, 5612 (1968).
3. T. Matsuura und K. Ogura, J. Amer. Chem. Soc.
89, 3846, 3850 (1967).
4. T. Matsuura und K. Ogura, Tetrahedron 24, 6167 (1968).
5. K. Ogura und T. Matsuura, ebenda 26, 445 (1970).
6. H. Perst, Habilitationsschrift, Univ. Marburg 1972.
7. D. Lemmer und H. Perst, Tetrahedron Letters 1972,
2735.
8. H. Perst, ebenda, 1970, 4189.
9. W. Seifert, Dissertation, Univ. Marburg 1974.
10. H. Perst und K. Dimroth, Tetrahedron 24, 5385 (1968).
11. H. Perst, Tetrahedron Letters 1970, 3601, 4189.
12. W. Dannenberg und H. Perst, Liebigs Ann. Chem. 1975,
1873.
13. E.R. Altwicker und C.D. Cook, J. Org. Chem. 29,
3087 (1964).
14. G.F. Burkinshaw, B.R. Favis and P.C. Woodgate,
Chem. Commun. 1967, 607.
15. H. Fischer, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1975.
16. K. Dimroth, H. Perst und K.H. Müller, Chem. Ber.
100, 1850 (1967).
17. W. Dannenberg, D. Lemmer und H. Perst, Tetrahedron
Letters 1974, 2133.
18. A. Rieker und N. Zeller, Z. Naturforsch. 23 b,
463 (1968).

19. K. Dimroth, H. Thomas und W. Umbach, Chem. Ber. 100, 132 (1967).
20. K. Dimroth, H. Perst, K. Schlömer und K.H. Müller, Chem. Ber. 100, 636 (1967).
21. P. Yates und J.E. Hyre, Org. Chem. 27, 4101 (1962).
22. a. M.H. Fisch und J.H. Richards, J. Am. Chem. Soc. 90, 1547 (1968);
b. M.H. Fisch, Chem. Commun. 1969, 1472.
23. D.I. Schuster und G.C. Barill, Tetrahedron Letters 1976, 3017.
24. D.I. Schuster und K. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6711 (1971).
25. a. N.J. Turro, S.S. Edelson, J.R. Williams et al., J. Amer. Chem. Soc. 91, 2283 (1969);
b. N.J. Turro, S.S. Edelson und R.B. Gagosian, J. Org. Chem. 35, 2058 (1970).
26. R.R. Schmidt, Angew. Chem. 85, 235 (1973).
Angew. Chem. Intern. Ed. English 12, 208 (1973).
27. O.L. Chapman, J.C. Clarddy, T.L. Mc Dowell, H.E. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5086 (1973).
28. J.S. Swenton, J. Chem. Educ. 46, 217 (1969).
29. W.G. Dauben, M.S. Kellog, J.I. Seemann and W.A. Spitzer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1786 (1970).
30. S.S. Hixon, P.S. Marino and H.F. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).
31. D.H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Verlag Thieme, Stuttgart 1971, S. 62 f.
32. H. Perst, Dissertation, Univ. Marburg 1965.
33. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 6/2, Verlag Thieme, Stuttgart 1963, S. 777 ff.
34. T. Clerk und E. Pretsch, NMR-Spektroskopie, Akad. Verlags-Gesellsch., Frankfurt 1970, S. 80.

35. G.J. Martin und M.L. Martin in: J.W. Emsley (Hrsg.), Progress in NMR-Spectroscopy, Vol. 8, Oxford 1972, S. 219.
36. R.D. Miller und D.L. Dolce, Tetrahedron Letters 1975, 1831.
37. D. Lemmer, Dissertation, Univ. Marburg 1975.
38. N. Dennis, A.R. Katritzky und Y. Tykeuchi, Angew. Chem. 88, 41 (1976). Angew. Chem. Intern. Ed. English 15, 38 (1976).
39. R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. Intern. Ed. English 8, 337 (1969).
40. R.E. Sievers, NMR-Shift-Reagents, New York 1973.
41. G. Kresze und J. Firl, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 245 (1969).
42. P. Heinrich in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 3/2, Verlag Thieme, Stuttgart 1976, S. 739 ff.
43. G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965). Angew. Chem. Intern. Ed. English 4, 211 (1965).
44. E.S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1971, S.732 ff.
45. R. Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403 (1976).
46. B.M. Trost, Accounts Chem. Res. 7, 85 (1974).
47. W. Dannenberg, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1973.
48. R. Pütter und W. Dilthey, J. Prakt. Chem. 149, 183 (1937).
49. E. Weitz und A. Scheffer, Chem. Ber. 54, 2341 (1921).
50. J.M. Dunston und P. Yates, Tetrahedron Letters, 1964, 505.
51. E.F. Ullman und J.E. Milks, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1315 (1962).
52. N.J. Cussans und T.N. Huckberry, Tetrahedron 31, 2587 (1975).

53. C.A. Kingsbury, M. Dliffton und J.H. Locker, J. Org. Chem. 41, 2777 (1976).
54. J.T. Clerk, E. Pretsch und S. Sternhell, ¹³C-Kernresonanzspektroskopie, Frankfurt 1973.
55. H.G. Heine, Liebigs Ann. Chem. 732, 165 (1970).
56. W.A. Henderson, E.F. Ullman, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5424 (1965).
57. T. Matsuura und Y. Kitaura, Tetrahedron 25, 4487 (1969).
58. J.W. Pavlik und J. Kwong, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7915 (1973).
59. D.W. Swatton und H. Hart, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5075 (1967).
60. K. Dimroth und H. Perst, Liebigs Ann. Chem. 708, 86 (1967).
61. G. Mark, H. Matthäus, F. Mark et al., Mh. Chem. 102, 37 (1971).
62. H. Dürr, Tetrahedron Letters, 1967, 1649
63. DMS, UV-Atlas of Organic Compounds, Vol. III, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
64. I. Moritani und N. Toshima, Tetrahedron Letters 1967, 467; 357.
65. W.M. Horspool, J. Chem. Comm. 1969, 467.
66. D. Lemmer, Unveröffentlichte Versuche, Marburg 1976.
67. H. Eckhardt, Diplomarbeit, Univ. Marburg, in Vorbereitung.
68. K. Dimroth, H. Perst und A. Berndt in K. Wiberg (Hrsg.), Organic Syntheses, Vol. 49 (1969)
69. A. Berndt, Dissertation, Univ. Marburg 1965

Herrn Prof. Dr. H. Perst,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand
danke ich herzlich für die vielen fruchtbaren
Diskussionen, wertvollen Anregungen und die
gute Zusammenarbeit.

Der Konrad-Adenauer-Stiftung danke ich für ein
Promotionsstipendium.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten:

Aurich, Bär, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Ebert,
Försterling, Grahn, Heitz, Hoffmann, Maier, F.H. Müller,
Perst, Plüddemann, Pfeil, Reichardt, Reinen, Schäfer,
Schmid, Schweig, Steuber, Stork, Theune

Lebenslauf

- 11.9.1949 als Sohn des Winzers Eugen Fischer
und Katharina geb. Conrad in Merl
(Mosel) geboren
- 1956 -1960 Volksschule Burg (Mosel)
- 1960 - 1966 Realschule Zell (Mosel), Abschluß:
Mittlere Reife
- April 1966- Chemiepraktikum Bayer AG, Leverkusen
März 1968
- April 1968- Ingenieurschule Krefeld, Fachrichtung
Juli 1971 Chemie, Schwerpunkt Lacke und Farben
Abschluß: Ing. (grad.)
- Sept. 1971 - Ingenieurtätigkeit, Bonaval-Werke
Juli 1972 GmbH, Bonn
- ab. Okt. 1972 Chemiestudium, Universität Marburg
- Juni 1974 mündliche Diplomprüfung (Fächerprüfung)
- Sept. 1974- Anfertigung der Diplom-Arbeit
Juli 1975 Arbeitskreis Prof. Dr. H. Perst
- Juli 1975- Anfertigung der Dissertations-Arbeit
Juni 1977 Arbeitskreis Prof. Dr. H. Perst
- 18.9.75 - Wissenschaftliche Hilfskraft
29.2.76
- ab 1.3. 1976 Promotionsstipendium der Konrad-
Adenauer-Stiftung

